

جيوكيمياء النفط والمادة العضوية


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم



جيوكيمياء النفط

الدكتور

عامر علي غبره

أستاذ في قسم الجيولوجيا

الدكتور

جريس شاهين

أستاذ مساعد في قسم الجيولوجيا

جامعة دمشق:

1437- 1438هـ

2016 – 2017 م



الفهرس


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

مقدمة

يعد جيوكيمياء البترول والمادة العضوية أحد أهم فروع جيولوجيا البترول والهندسة البترولية التي تهتم بشكل خاص بالاستكشاف، والبحث والتنقيب عن مكامن النفط والغاز. يهتم هذا العلم بدراسة نشأة المواد الهيدروكربونية البترولية اعتباراً من المفرزات الحياتية للكائنات الحية، ومن بقايا أجسادها بعد موتها، مروراً بتراكمها في الرسوبيات، ومشاركتها في تشكيل جزء من بعض الصخور الرسوبية، وتحولاتها اللاحقة التي تنتهي بتحول جزء منها إلى مواد هيدروكربونية بترولية، ودراسة أفضل البيئات الرسوبية لتراكم المواد العضوية المناسبة للتحول إلى مواد بترولية، والتطورات للاحقة التي تتمثل بنضجها الحراري، والأشكال المختلفة لهجرتها التي يمكن أن تنتهي بتشكل التراكمات البترولية، ومن ثم كيفية الاستفادة من مختلف الظواهر والتقنيات، وخاصة الكيميائية منها في البحث والتنقيب عن هذه التراكمات، واستكشافها وإنتاجها.

تطور علم جيوكيمياء البترول في الآونة الأخيرة تطوراً ملفتاً للنظر، فقد أصبح بالإمكان الاستفادة منه في التنبؤ، وفي تحديد الكثير من الظواهر الجيولوجية تحت السطحية، التي يمكن الاستفادة من كثير منها في عمليات استكشاف وتحديد أمكنة التراكمات البترولية.

نأمل أن نكون قد تمكنا من خلال إعداد هذا الكتاب من تغطية جزء هام من المواضيع السابقة، بما يتسع له الجزء النظري من مقرر جيوكيمياء البترول، الذي يعطى بمعدل ساعتين نظريتين أسبوعياً لطلاب الجيولوجيا التطبيقية في قسم الجيولوجيا في جامعة دمشق. ومن الجدير ذكره أنه يمكن الاستفادة منه بشكلٍ كبير في تغطية الجزء النظري من مقرر جيوكيمياء البترول، الذي يعطى في كليات الهندسة البترولية.

المؤلفان

أ.م.د. جريس شاهين   أ.د. عامر علي غبرة



الفصل الأول

1- مدخل إلى جيوكيمياء النفط والمادة العضوية

1-1- مقدمة:

يهتم علم جيوكيمياء المادة العضوية والنفط بالاستفادة من المبادئ، والمعارف، والتقنيات الكيميائية في فهم وتطور المادة العضوية في الرسوبيات، اعتباراً من ظروف تشكلها، وتطورها، ونضجها، وتحولها إلى مواد بترولية، وكذلك في أعمال البحث والتنقيب عن المكامن البترولية، وتقليل نسب المخاطرة الاستكشافية، ولا يقتصر الأمر على هذا الحد، بل يتعداه إلى محاولة تسخيرها في رفع قيم الإنتاجية.

يحتوي علم جيوكيمياء المادة العضوية عدداً كبيراً من التخصصات الدقيقة التي تهتم بدراسة المادة العضوية، وتركيبها الكيميائي، وأشكال تواجدها، وتوزعها ضمن الغلاف المائي، والرسوبيات، والصخور الرسوبية، والتطورات اللاحقة التي يمكن أن تطرأ عليها اعتباراً من لحظة ترسبها، وما ينتج عن هذه التطورات من ثروات باطنية متنوعة، كالنفط، والغاز، والفحم.

يعد الكربون من أهم العناصر الداخلة في تركيب المادة الحية والمادة العضوية، وجميع المركبات الناتجة عن تطوراتها اللاحقة، وتؤثر نسبته ونسبة المركبات التي يشكلها تأثيراً مباشراً، وهاماً في جميع مراحل تطور المواد العضوية، وما ينتج عنها، لذلك لابد عند دراسة جيوكيمياء المادة العضوية من التعرف على أهم ميزات هذا العنصر، وخصائصهاالجيوكيميائية، وتوزع مركباته في الطبيعة، ودوره في تطور الكائنات الحية، والمواد العضوية في الرسوبيات حتى لحظة تشكل البترول، خاصةً وأن دراسة نسب الأنواع المختلفة من مركبات الكربون تعد من الأدوات الهامة في عمليات البحث والتنقيب عن المواد الهيدروكربونية.

2-1- أهم ميزات ذرة الكربون:

يقع الكربون في الفصيلة الرابعة من الجدول الدوري، أي أن ذرته تحتوي على أربعة إلكترونات في أبعد مدار لها، ويتميز بكتلة ذرية تعادل 12,01، وهو رباعي التكافؤ .

تصادف في الطبيعة ثلاثة نظائر للكربون هي: C^{12}, C^{13}, C^{14}، لكن النظير C^{12} هو الشكل المسيطر بشكل ساحق، لذلك من النادر أن تنحرف الكتلة الذرية الوسطية للكربون عن القيمة 12 .

يتميزالكربون بقدرته العالية على الارتباط بسرعة مع أيٍ من الهيدروجين، و الأكسيجين، ليشكل أكثر مركبين للكربون شيوعاً في الطبيعة، وهما CH_4، و CO_2؛ لكن الشيء غير العادي في الكربون هو قدرته على تشكيل روابط كربون – كربون قوية، تستطيع أن تبقى مستقرة عندما تجتمع المركبات الكربونية مع العناصر الأخرى،ومن المعروف أن أكثر العناصر، أو اتحادات العناصر استقراراً، هي تلك التي تحتوي على ثمانية إلكترونات في مدارها الخارجي، وتستطيع ذرة الكربون أن تحقق هذا الشرط عن طريق تشكيلها روابط تساهمية تستطيع من خلالها تقاسم الإلكترونات مع ذرات كربون أخرى، أو مع غيرها من العناصر.

تعد قدرة الكربون على الاتحاد مع نفسه ليشكل سلاسل، وحلقات، ومعقدات، وجسور كربونية قوية، من أهم الميزات، التي تجعله العنصر الأساسي لكل أشكال الحياة، ولا يستطيع أي من العناصر الأخرى المعروفة في الطبيعة أن يقوم بمثل هذا الدور باستثناء السيليسيوم، الذي يتميز أيضاً برابطة تكافؤية رباعية، ولكن يمكن صنع السلاسل السيليسية في المختبرات فقط، وهي غير موجودة في الطبيعة، وذلك للأسباب التالية:

1- إن طاقة الروابط السيليسية ($Si - Si\ bond$) التي تقدر ب53 كيلو كالوري /مول، هي أضعف بكثير من طاقة الرابطة الكربونية ($C - C\ bond$)، التي تقدر ب 83 كيلو كالوري / مول .

2- لا يستطيع السيليكون أن يشكل روابط مضاعفة مع الأكسيجين ليكون SiO_2 بنفس الطريقة (المناورة)، التي يقوم بها الكربون ليشكل غاز CO_2، حيث لا يوجد SiO_2 إلا على شكل بولميرات ذات أوزان جزيئية عالية، لذلك لا يمكن لهذه المواد البلورية الصلبة أن تدور خلال الغلافين المائي، والحيوي، بالطريقة التي يقوم بها CO_2.

3- تتخرب الطبقة الإلكترونية الخارجية للسيليكون بسرعة بوجود المياه، أو الأكسيجين، أو الأمونيا، لذلك فإن السلاسل السيليسية غير ثابتة بوجود مثل هذه المركبات، التي تنتشر في الطبيعة بشكل واسع .

يطلق على كيمياء الكربون عادة تسمية الكيمياء العضوية، وذلك لأن الكربون يشكل البنية الأساسية لكل أشكال الحياة، بينما تطلق تسمية الكيمياء اللاعضوية على كيمياء كل العناصر الباقية المعروفة في الطبيعة. ومن الجدير ذكره أنه يمكن للكربون باتحاده مع نفسه، ومع العناصر الأخرى أن يشكل ما يقارب أربعة ملايين مركباً عضوياً، بينما يقدّر مجموع ما يمكن أن تشكله بقية العناصر الأخرى المعروفة مجتمعةً بحوالي سبعين ألفاً من المركبات غير العضوية .

1-3- توزع الكربون ومركباته في الطبيعة:

يشغل الكربون المركز الثالث عشر بين العناصر المكونة للأرض(0,13% حسب فيرسمان)، والمركز العاشر من بين العناصر المكونة للقشرة الأرضية، ويقدر كلارك هذا العنصر في الليتوسفير بحوالي 0,35 %(فيرسمان،1955).

تقدر نسبة الكربون في الصخور الرسوبية بما يقارب 1 % من كتلتها (فينوغرادوف، 1962)، وهي بذلك تعد النسبة الأعلى، بالمقارنة مع بقية أنواع الصخور.

يمكن أن نلاحظ من خلال الجدول (1 – 1) بأن أعلى نسبة من الكربون تتركز في الأجزاء العميقة من الأرض، لكن ما يهم بشكل رئيس ليس هذا الجزء الواقع في الأعماق التي لا يمكن الوصول إليها، وإنما ذلك الجزء البسيط نسبياً، الذي يتركز في الجزء الرسوبي من القشرة الأرضية، وخاصة ما يتركز منه في المادة العضوية .

تقدر الكمية الكلية للكربون في العضويات البحرية ب $n.10^{10}$ طن، وفي عضويات اليابسة ب 3.10^{11}، وفي المحيطات ب $3.6\,10^{13}$طن (فينوغرادوف، 1967) .

يمكن للكربون أن يتواجد في الطبيعة على شكل مركبات عضوية يقدر عدد أنواعها بالملايين، لكن كمياته الرئيسة تتواجد على شكل مركبات لا عضوية، ويبلغ عدد الفلزات التي تحتوي على كربون غير عضوي حوالي 200 فلزاً، لكن الجزء الأساسي منه يتركز في فلزات الكربونات، كالكالسيت، والأراغونيت، والدولوميت، وغيرها .

يتواجد الكربون في الصخور الرسوبية بشكل رئيس على شكل فلزات كربوناتية، و مواد عضوية، وتقدر نسبته في الكربونات بحوالي $\frac{4}{5}$ من مجموع الكربون في الستراتوسفير، بينما يشكل الكربون في المادة العضوية حوالي $\frac{1}{5}$ هذا المجموع، وتقع التراكيز المرتفعة نسبياً من الكربون العضوي في التربة، وفي الطبقات القريبة من السطح .

يشكل الكربون المذاب على شكل كربونات، ومواد هيدروكربونية، وثاني أكسيد الكربون أكثر من 90 % من الكربون الموجود في الغلاف المائي، بينما لا يشكل الكربون الموجود في المواد العضوية المذابة أكثر من 9 % .

الجدول (1 – 1) . توزع الكربون في بعض الأغلفة الأرضية(أوسبينسكي، 1970) .

الغلاف	النسبة المئوية للكربون في المادة الجافة	كمية الكربون × 10 ترليون طن
النواة	0,03	500000
المعطف والجزء البازلتي من القشرة .	0,08	1500000
الطبقة الغرانيتية	0,09	26000
الستراتوسفير	1,43	18100
المادة الحية	23,74	0,5
الأرض بشكل عام	0,04	2400000

تتواجد النسبة العظمى من الكربون في الغلاف الجوي على شكل ثاني أكسيد الكربون، الذي يشكل حوالي 0,03 % من الطبقات السفلية من هذا الغلاف .

بينت دراسة أطياف الأشعة الكونية وجود الكربون في الأغلفة الجوية للكواكب، وفي المذنبات، و النجوم، فيتكون الغلاف الجوي لكوكب الزهرة، على سبيل المثال بشكل رئيس من ثاني أكسيد الكربون (حوالي 97 %)، الذي يعد الغاز الرئيس في المريخ، وقد تم اكتشاف مركبات هيدروكربونية في كل من المشتري، وزحل، وأورانوس، ونبتون .

يوجد الكربون في المذنبات على شكل مركبات متعددة، أهمها CH(الميتين)، CH_2(ميتيلين)، CN(سيانوجين)، C_2، وغيرها من الغازات التي تعد غير مستقرة على الأرض، ويمكن تواجدها على شكل جذور حرة فقط. توجد غازات مشابهة أيضاً في النجوم، بما فيها الشمس، وفي الفضاء بين هذه النجوم، وقد اكتشفت في مجرتنا

كميات كبيرة من CS_2، HCN، H_2CO (فورمالديهيد: وهو غاز عديم اللون، قوي الرائحة) وغيرها من المركبات.

4-1- الحياة الأولية على الأرض:

يفترض أحد أكثر نماذج نشأة الحياة وتطورها على الأرض قبولاً، أن الأرض قد تعرضت للتسخين خلال المليار سنة الأولى من عمرها، وذلك بسبب الطاقة الناتجة عن سقوط الكويكبات، والتراص الناجم عن الجاذبية، وتحلل المواد المشعة، وقد أدى ارتفاع الحرارة إلى صهر الحديد، وغوصه نحو مركز الأرض، بينما طفت المواد الخفيفة على السطح.نتج عن هذه العملية تحول جسم الأرض المتجانس في البداية إلى جسم متطبق غير متجانس، تركز فيه الحديد في النواة، وبقي تركيب المعطف شبيهاً بالتركيب الأصلي للأرض، بينما تكونت القشرة السطحية من العناصر الخفيفة. رأى كل من بريس، وسيفر(Press and Siever)، انطلاقاً من هذا النموذج أن التمايز ربما يعد من أكثر الحوادث تأثيراً في تاريخ الأرض، حيث أدى إلى تشكل القشرة، ثم إلى تشكل القارات، ثم إلى تهريب الغازات من باطن الأرض، والتي أدت في النهاية إلى تكوين الغلاف الجوي، والمحيطات.

على الرغم من أن تفاصيل هذا النموذج هي تأملية، فإن هناك اتفاقاً عاماً على أن الأرض قد تعرضت خلال المليار سنة الأولى من تاريخها إلى تغيرات عنيفة أدت إلى إزالة القشرة الأصلية(لم يتم العثور على أية صخور يزيد عمرها عن 3,8 مليار سنة)، وقد ساهمت البراكين عندما سخنت الأرض، وطفت المواد الخفيفة على السطح، في تزويد الجو الأرضي بكميات كبيرة جداً من كلٍ من الغازات التالية:كبريت الهيدروجين، الهيدروجين، بخار الماء، النيتروجين، وثاني أكسيد الكربون، وقد اختلف مصير هذه الغازات، على الشكل التالي:

1 – ساهم غاز H_2S في تشكيل كبريتات الحديد، وتخرّب جزءٌ منه بالتفاعلات الكيميائية–الضوئية، لذلك فقد كان الضغط الجزئي لهذا الغاز منخفضاً.

2 – هاجر غاز الهيدروجين نحو الفضاء الخارجي، وذلك بسبب خفته الكبيرة.

3 – تكثّف بخار الماء.

4 – بقي كلٌ من غازي النيتروجين وثاني أكسيد الكربون، المركبين الرئيسين للغلاف الجوي.

أما بالنسبة لكلٍ من NH_3 وCH_4 فلم يكونا موجودين إلا على شكل آثار، كما كانا يتخربان بالتفاعلات الكيميائية–الضوئية .

أصبحت كمية غاز ثاني أكسيد الكربون الموجودة في الجو منذ ثلاثة مليارات سنة كافية لتسبب تجوية كيميائية عنيفة، وذلك بسبب ارتفاع الحموضة في المياه السطحية، وقد أدت هذه التجوية إلى انحلال كميات كافية من السيليكا، لتشكل كميات كبيرة من رسوبيات الشيرت، والكوارتز في البريكمبري.

كانت الحياة في مثل هذا الجو المجرد من الأكسيجين، مقتصرة على وحيدات الخلية التي يمكنها أن تعيش في ظروف مرجعة، كالبكتريا المرجعة للكبريتات، التي تصادف اليوم في المياه الراكدة في الأوساط غير الهوائية.

يعد الستروماتوليت، الذي اكتشف في شمال غرب أستراليا، والذي يعود عمره إلى 3,5 مليار سنة، أول دليل على وجود الحياة على الأرض، وذلك على الرغم من أن البعض يعتقد أنه يمكن للتزايد الذي حصل منذ 3,8 مليار سنة في نسبة النظير ^{12}C إلى ^{13}C في الرسوبيات، بالمقارنة مع النسبة بين هذين النظيرين في الأرض الأولية، أن يعدّ

دليلاً على أن الحياة قد بدأت على الأرض منذ ذلك الزمن، وذلك كون نظائر الكربون الثابتة تميل باتجاه زيادة نسبة ^{12}C خلال عمليات التركيب الضوئي .

تدعى أول الكائنات العضوية التي تم اكتشافها بروكاريوت(Prokaryotes)، أي تحت النووية، وذلك لأن مادتها المنشئية غير مرتبطة بخلايا نووية، وهي كائنات عديمة الجنس(لا جنسية). وكانت ذاتية التغذية ضوئياً، أي أنها كانت تستخدم الضوء كمصدر طاقة، وغاز ثاني أكسيد الكربون كمصدر رئيس لكربون الخلية CH_2O، وتحتاج مثل هذه الكائنات لكي تتوالد فقط إلى مصدر طاقة اختزالية كغاز كبريت الهيدروجين، في بيئة مائية مناسبة، وذلك كما في التفاعل التالي:

$$CO_2 + 2H_2S + Light \longrightarrow [\ CH_2O\ ] + 2S + H_2O$$

يعد تطور ما يسمى بمركز تفاعل شبه الكلوروفيل(Chlorophyll-like Reaction Center) أهم حدث جديد قد حصل بعد نشوء البروكاريوت، وهو ذو طاقة أكسدة-إرجاع قادرة بوجود الضوء على فصل الماء إلى H^+، و$(OH)^-$، و كانت هذه الكائنات الجديدة تستخدم الماء كوسيط مختزل، وتنتج الأكسيجين كناتج جانبي كما في التفاعل التالي:

$$CO_2 + H_2O + Light + Chlorophyll \longrightarrow [\ CH_2O\ ] + O_2$$

وهكذا فقد بدأت العضويات بإنتاج الأكسيجين، وقد منح هذا التطور السبب لنشوء الإشنيات الخضراء، والزرقاء Blue-Green Algae، التي تحتاج إلى جزيء الأكسيجين لإنتاج بعض منتجاتها الأيضية (وهي مجموعة العمليات المتصلة ببناء البروتوبلاسما)، كالستيرولات Steroles، والحموض الدسمة، والكارتينويدات، وغيرها، وتعد هذه الأشنيات السبب الرئيس في تراكم الأكسيجين في الغلاف الجوي.

كانت نسبة الأكسيجين تتزايد في المحيطات الأرضية، مع ازدياد انتشار العضويات المنتجة له، لكن هذا الأكسيجين كان يستهلك في البداية من قبل العديد من المواد الهاضمة له، كالحديد الثنائي، والسولفيدات، وذلك قبل أن يتمكن الأكسيجين الحر من أن يبدأ بالتراكم في الغلاف الجوي(انظر الجدول1-2)، وقد بقيت المحيطات غير أكسيجينية($<0.1ml\ O_2/L\ H_2O$) في البروتيروزوي المبكر.

قادت هذه الظروف إلى ثالث أهم الحوادث البيولوجية في تاريخ الأرض، وهو نشوء اليوكاريوت Eukaryote organisms، أي الكائنات جيدة النواة، التي يمكن مقارنة الصبغيات، والخلايا النووية فيها، بتلك الموجودة في الحياة الأعلى.

كانت اليوكاريوت الأولى عديمة الجنس، ثم بدأت اليوكاريوت الجنسية بالظهور منذ 0,8 – 1 مليار سنة، ويعد هذا الظهور بمثابة ضغطة الزناد، التي سببت ازدياد انفجاري في تنوّع وتطور الحياة، وأصبحت الإشنيات الكبيرة، والمرئية بالعين المجردة، الخضراء، والحمراء من سكان المحيطات العالمية، منذ عدة مئات من ملايين السنين.

سمحت الكائنات متعددة الخلايا بتطور واسع الانتشار في الكامبري المبكر، لكلٍ من الحياة النباتية، والحيوانية، حيث تحتوي صخور هذا العمر على أكثر من 1200 نوعٍ من أنواع الحياة، بما فيها البراكيوبودا، الكاسترابودا، الإسفنجيات الكلسية، الطحالب، الديدان، وثلاثيات الفصوص، التي وصل وزن بعضها إلى حوالي خمسة كيلوغرامات. لكن الحياة بقيت مقتصرة على الأنهار، والمحيطات، والبحيرات، ولم تغزو النباتات اليابسة حتى السيلوري المتأخر.

بين هولاند (Holland,1984) أن اختلالاً بالتوازن مقداره 5 % بين كل من الأكسيجين المتولد، والأكسيجين المستهلك، يمكن أن يؤدي إلى زيادة أو نقصان 50 % في مستوى الأكسيجين في الجو، خلال حوالي 40 مليون سنة، ومن هنا يمكننا أن

نتصور أهمية الانتشار الواسع للنباتات العليا في اليابسة خلال الديفوني، الذي أدى إلى ازدياد شديد الأهمية في نسبة الأكسيجين في الجو.

أدى دخول الأكسيجين إلى الأجزاء العميقة من المحيطات إلى تطور عمليات أخرى إلى جانب الحوادث الهيدروترمالية، حيث أصبحت الكائنات ذاتية التغذية كيميائياً، التي تستطيع تركيب المادة العضوية في غياب الضوء كائنات فعالة، كما في التفاعل التالي:

$$CO_2 + O_2 + 4H_2S \longrightarrow [\ CH_2O\ ] + 4S + 3H_2O$$

وهي العملية المسؤولة عن الغنى بالفاونا، التي تجمعت في قاع البحر العاتم، وباصطلاح التطور، فإن الكائنات الهوائية ذاتية التغذية كيميائياً لم تتكون إلا بعد أن أصبح الأكسيجين متوفراً من عمليات التركيب الضوئي للنباتات الخضراء، بينما يمكن أن تكون الكائنات اللاهوائية ذاتية التغذية كيميائياً ، كمولدات الميتان من ثاني أكسيد الكربون، قد وجدت منذ بداية الأركيان. وعلى الرغم من أن السجل المستحاثي شحيح، إلا أن معطيات نظائر الكربون تشير إلى أن هذه البكتريا كانت فعالة منذ 3,8 مليار سنة.

الجدول(1–2). نشوء الحياة، وتطور الأكسجين الحر على الأرض

حيث: $Ga10^{9}$ = سنة، PAL= المستوى الجوي الحالي(H)

Age Ga	Eon	Era	O_2 % of PAL	تاريخ البريكامبري
0.5		Paleozoic	>30	محيط مؤكسج(>1مل O_2\ل H_2O)
	Proterozoic	Sinian	>10	أقدم اللافقاريات
1.0		Riphean	4	محيط تحت مؤكسج
1.5			2	منشأ اليوكاريوت
				إزدهار الطحالب الزرقاء–الخضراء
2.0			-1	
		Huronian		محيطات غير مؤكسجة
2.5			0.003	أقدم الطبقات الحمراء
	Archean	Randian		منشأ الباكتريا المرجعة للسولفات والمستحاثات الشبيهة بالطحالب الزرقاء
3.0		Swazian		
3.5				أقدم الستروماتوليتات
		Isuan		منشأ الباكتريا ذات التركيب الضوئي
4.0	Priscoan	Hadean		أقدم الصخور الرسوبية
				غلاف جوي من N_2 و CO_2
4.5				منشأ الأرض

5-1- أصل المادة العضوية في الرسوبيات:

تعد أجساد الكائنات بعد موتها، والمنتجات التي تفرزها أثناء حياتها، المصدر الرئيس للمادة العضوية في الرسوبيات، ويشكل كل من الكربوهيدرات، والبروتينات، والليبيدات، واللغنين أكثر المركبات ذات الأصل العضوي وفرةً.

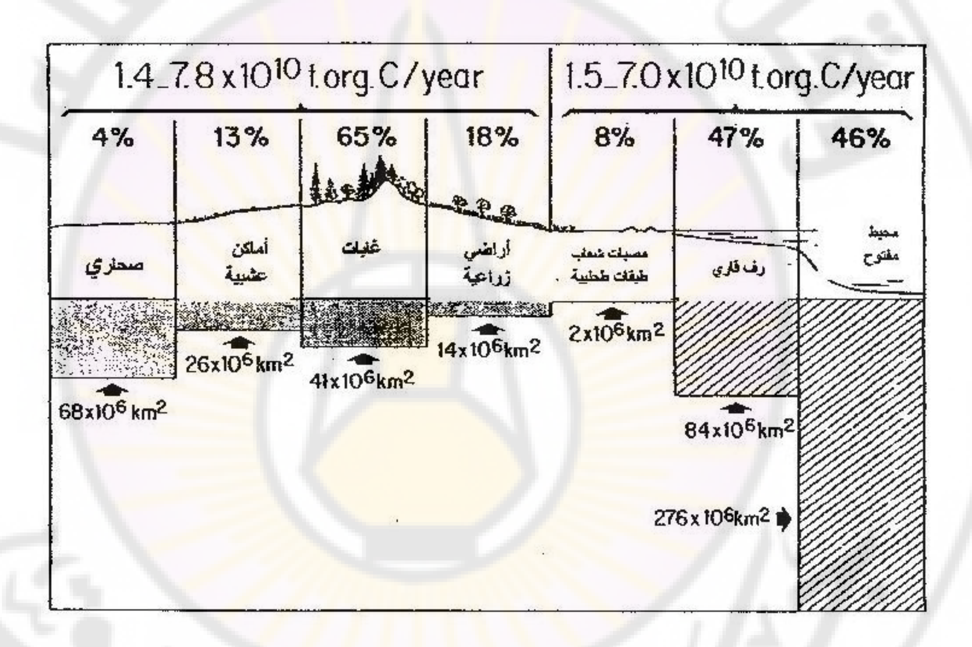
يعد المناخ في المناطق القارية العامل الرئيس في توزع المناطق البيوجغرافية(الغابات، السهوب ..الخ)، كما تؤدي بعض العوامل الإضافية المحلية دوراً في انتشار، ونمو مجتمعات معينة من الكائنات الحية؛ أما في المحيطات، فإن الضوء يعد من أهم العوامل الرئيسة، التي تتحكم في الحياة، لذلك فإن المنطقة الضوئية(Euphotic zone) هي المنتج الرئيس للمادة العضوية، التي يتأثر إنتاجها أيضاً بوفرة الغذاء، الذي تحتاج إليه الكائنات أثناء حياتها.

يميز بشكل عام بين نباتات، وكائنات اليابسة، وبين الكائنات النباتية، والحيوانية البحرية، حيث تتميز مناطق اليابسة بوجود النباتات العليا، الغنية باللغنين، بينما تتميز البحار بوجود الكائنات التي لا تحتوي على اللغنين في تركيبها الكيميائي.

تتميز المناطق المدارية، والمعتدلة باحتواء نباتاتها على نسب مرتفعة من اللغنين، لكن نسب اللغنين في النباتات تتناقص كلما ازدادت برودة الطقس. ومن جهة أخرى فقد بين Zenkevich أن محتوى الليبيدات يزداد في معظم أنواع البلانكتونات عند الانتقال من خط الاستواء نحو المناطق المعتدلة، ثم الباردة.

تؤدي المواد العضوية الناجمة عن النشاط الحياتي للكائنات الحية، إلى جانب المركبات الكيميائية، التي تتحرر بعد موتها، دوراً هاماً في نسبة المادة العضوية، التي تصل إلى الرسوبيات، فقد بين Thomas أن البلانكتونات النباتية تفرز 5 حتى 10 % من

منتجات تركيبها الضوئي، بما فيها بعض المركبات البسيطة، كالحموض الأمينية،والسكريات. وقد بين Baraskov ، أن الدياتوما تطرح أثناء حياتها أكثر من 10 % من وزنها الجاف من الليبيدات، وذلك بالإضافة إلى بيليت الغائط (Fecal pellet)، ويمكن لهذه المنتجات في كثير من الأحيان أن تشكل نسباً هامة من مجموع المحتوى العضوي في الرسوبيات.



الشكل (1 – 1) توزّع إنتاج الكربون العضوي السنوي. (عن هانت) .

تتوزع المادة العضوية، الناتجة عن التركيب الضوئي، على سطح الأرض بشكل غير نظامي إلى حدٍ بعيد (الشكل 1 – 1)، حيث تكون المناطق المدارية أكثر مناطق القارات إنتاجاً للمادة العضوية.

إن أكثر ما يميز الإنتاج العضوي في المحيطات، هو ارتباطه بالمنطقة الضوئية، أي ذلك الجزء من المياه، الذي يخترقه ضوء الشمس بكميات كافية لحدوث عمليات التركيب الضوئي، وتختلف سماكة هذه المنطقة بشكل كبير من مكانٍ إلى آخر، فهي تقدر بحوالي

200م في المحيطات المفتوحة، وبحوالي 50م في المياه الشاطئية، وببعض الأمتار فقط في اللاغونات؛ تتعلق هذه السماكة بشكل رئيس بتركيز كل من القسيمات العضوية، والمنتجات الفلزية للمعلقات، كما تؤدي الميزات الجيولوجية للمنطقة، والعمليات التي تحدث فيها(جبال، منخفضات، سهول، تجوية، تعرية ..الخ) دوراً هاماً في الإنتاجية العضوية، وذلك كونها تتحكم بتزويد المياه بالمواد الحطامية، وبالأملاح المذابة.

يبين التاريخ الجيولوجي للأرض أن المنطقة الضوئية، التي تغزر فيها الحياة، قد تعرضت إلى تغيرات كبيرة على مستوى امتدادها الأفقي، فقد حدثت في بعض الأزمنة الجيولوجية، كما في الكريتاسي الأوسط، تجاوزات بحرية كبيرة، غزت بنتيجتها البحار المفتوحة الرفوف القارية، مما أدى إلى غنى رسوبيات هذه الأزمنة بالمنتجات العضوية، بينما تراجعت البحار في بعض الأزمنة، كما حدث في الترياسي، مما أدى إلى انخفاض نسب المواد العضوية في رسوبياتها، بالمقارنة مع رسوبيات أزمنة التجاوز البحري.

1-6- جيوكيمياء المادة العضوية المركزة، والمبعثرة في الصخور الرسوبية:

توجد المادة العضوية عملياً في جميع أشكال الرسوبيات، اعتباراً من بداية تشكلها، وحتى الطين الصفحي، الذي عانى من الاستحالة، ويمكننا أن نصادف في رسوبيات أي عمر جيولوجي مواد عضوية ترسبت بنفس الوقت مع الطبقات الرسوبية المحيطة بها، وموادَّ عضوية أخرى نقلت إلى هذه الطبقات بعد تشكلها من الخارج، ويميز أيضاً بين موادَّ عضوية تتواجد في نفس مكان ترسبها الأولي، ومواد عضوية أخرى نقلت بعد ترسبها الأولي إلى طبقات أخرى غريبة، وينسب النفط، ومشتقاته إلى هذا الشكل الأخير، بينما تنسب المكامن الفحمية، والسجيل الزيتي إلى الشكل الأول.

يمكن للمواد العضوية أن توجد بالعلاقة مع الصخور الرسوبية بشكل مركز، كما هو الحال بالنسبة لمكامن الفحم، والسجيل الزيتي، ومكامن النفط، وبشكل مبعثر ضمن

الهيكل العام لهذه الصخور، و يوجد هذا الشكل الأخير عملياً في معظم أنواع الصخور الرسوبية، ولكن بنسب متفاوتة.

يميز أيضاً بين المادة العضوية السابروبيلية (Sapropilic Organic matter)، التي هي عبارة عن منتجات بلمرة، وتفكك المواد العضوية الليبيدية، والدسمة، كالأبواغ، والإشنيات البلانكتونية، المترسبة في الأوحال تحت المائية، في ظروف فقيرة بالأكسيجين، وتتميز بمعدل مرتفع من النسب الذرية للهيدروجين إلى الكربون، يتراوح عادة بين 1,3 و 2 ؛ وبين المادة العضوية الهيومية(Humic organic matter)، التي هي عبارة عن نواتج تشكيلات الخث، وبشكل رئيس النباتات القارية، التي ترسبت في المستنقعات، بوجود الأكسيجين، وتكون النسبة الذرية للهيدروجين إلى الكربون في الخث حوالي 0,9، وهي تأتي بشكل رئيس من الخلايا، والجدر النباتية، التي تتكون بشكل أساسي من اللغنين، والسيللوز، بالإضافة إلى النسج الأروماتية ذات المقاومة المرتفعة للفساد.

1-7- التوزع الكمي للمواد العضوية في الصخور الرسوبية:

تقدر الكمية الكلية للمواد العضوية في الصخور الرسوبية ب $10^{16} - 10^{15}$ طن (Kartsov,1978)، حيث تشكل المواد العضوية المبعثرة النسبة العظمى من هذه المواد، وتقدر كمية الفحم في المكامن بحوالي1\500 من هذه الكمية، بينما تقدر كمية النفط المكتشفة بأقل من ذلك بكثير .

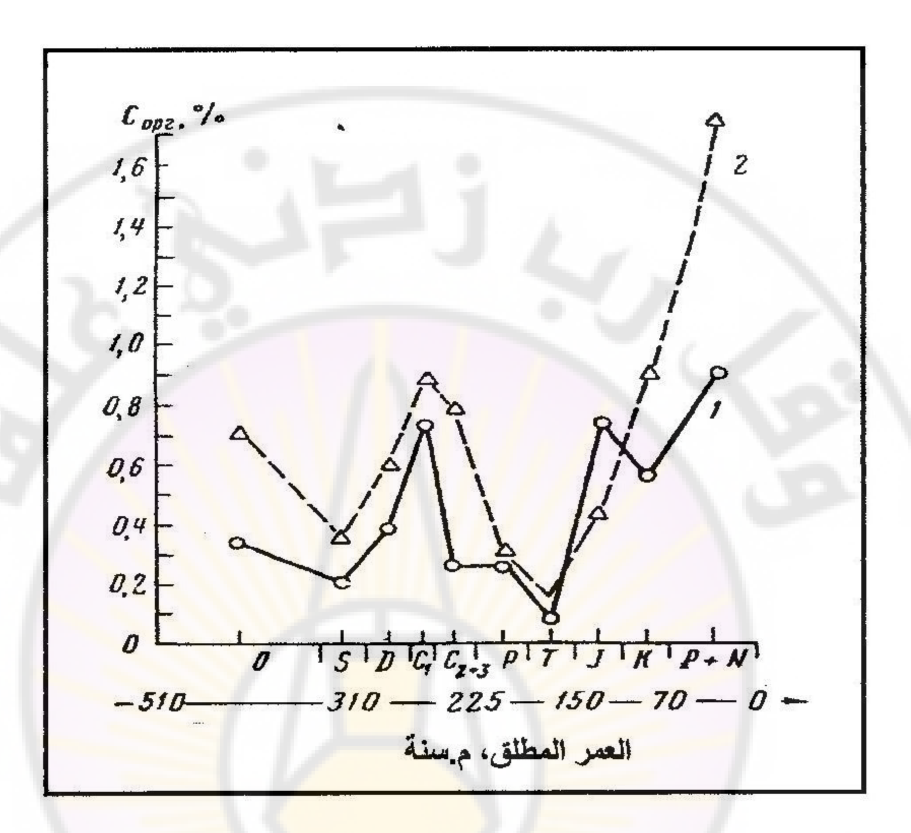
لا تتوزع المواد العضوية المبعثرة في جميع أنواع الصخور بشكل متساوٍ، وحسب معطيات فاسيوفيتش(Vaceovech ,1973) فإن متوسط محتوى الكربون العضوي يبلغ في الصخور الطينية 0,9 %، وفي كل من الصخور الكربوناتية والرملية 0,2 %.

تخضع المواد العضوية في الصخور الرسوبية بشكل عام إلى القانونية التالية:

" تزداد نسب المواد العضوية في الصخور الرسوبية، بازدياد نسب القسيمات الطينية فيها، وتنقص بازدياد نسب المواد الرملية والكربوناتية، وتتأثر نسب المواد العضوية في الصخور بدرجة الكاتاجينيز، الذي تعرضت له هذه الصخور.

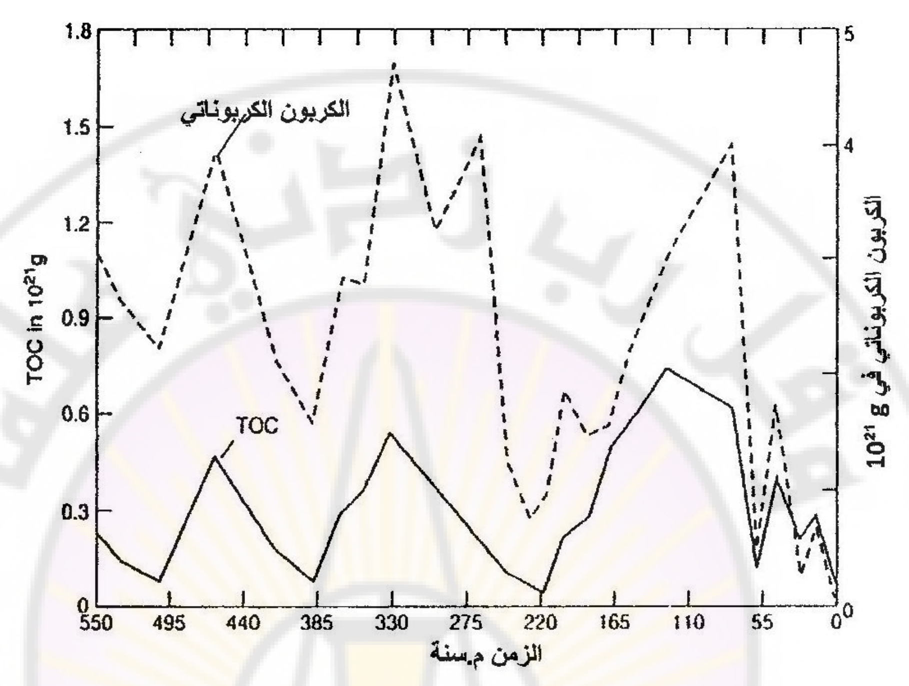
تختلف نسبة المواد العضوية في الصخور الرسوبية أيضاً باختلاف الأعمار الجيولوجية، وهذا ما يمكن أن نلاحظه من خلال الشكل(1 – 2)، الذي يبين تغير محتوى الكربون العضوي في الصخور الرسوبية، حسب الأعمار الجيولوجية في كل من البلاتفورما الروسية، وأمريكا الشمالية، حيث نلاحظ وجود تشابه كبير بين المخططين، فنلاحظ أن هناك قيمتين أصغريتين في كليهما، توافقان عمر الترياسي، وعمر السيلوري، كما نلاحظ وجود قمّة متوافقة في الكربوني العلوي، ويبدأ الخط العام لنسبة الكربون العضوي في الصخور الرسوبية بالازدياد اعتباراً من النهاية الصغرى في الترياسي.

بينت الدراسات وجود تطابق كبير بين تغيرات محتوى الكربون العضوي في الصخور الرسوبية، خلال الأزمنة الجيولوجية، الذي هو عبارة عن كربون مختزل، وبين الكربون المؤكسد في هذه الصخور على شكل CO_2، وخاصة على شكل كربونات في الصخور الكربوناتية. وهذا ما يمكن أن نلاحظه في الشكل(1 – 3).



الشكل (**1 – 2**) محتوى الكربون العضوي في الصخور الرسوبية، ذات الأعمار المختلفة.

1– البلاتفورما الروسية . **2** – أمريكا الشمالية. (عن كارتسوف) .



الشكل (**1 – 3**) تغيرات الكمية الكلية لمجموع الكربون العضوي خلال الفانيروزوي، بالمقارنة مع الكربون على شكل ثاني أكسيد الكربون في الصخور الرسوبية (في رسوبيات القارات). (عن هانت) .

الفصل الثاني

البترول ومشتقاته

2– 1– المركبات الهيدروكربونية الرئيسة في النفط :

يمكن أن يتشكل باتحاد الكربون مع الهيدروجين عدد هائل من المركبات الهيدروكربونية، التي يمكن أن يتراوح عدد ذرات الكربون فيها اعتباراً من ذرة واحدة، وحتى عدة مئات الذرات، التي ترتبط مع ذرات الهيدروجين بنسب متنوعة، يختلف على أساسها هيكل الجزيء ونوعية روابطه. لكن على الرغم من العدد الهائل من المركبات الهيدروكربونية التي يمكن أن تتشكل في الطبيعة، أو التي يمكن تحضيرها مخبرياً، فإن هذه المركبات في البترول تقع اعتماداً على نوع الجزيء، الذي يقصد به الأسلوب، الذي يرتبط به الكربون مع الهيدروجين في هذا الجزيء، في عدد محدود جداً من المجموعات. إن هذه المجموعات هي: البارافينات(أو الألكانات)، النفتينات(أو الألكانات الحلقية المشبعة)، الأرومات(أو العطريات)، والأوليفينات.

2– 1– 1– السلاسل البارافينية :

يميز بين السلاسل البارافينية النظامية(البارافينات النظامية)، والسلاسل البارافينية المتفرعة،أو المتشعبة (الايزوبارافينات).

2– 1– 1– 1– البارافينات النظامية (n-paraffins) :

تعد البارافينات النظامية من أبسط الأنواع الجزيئية الهيدروكربونية، وهي تتكون من سلاسل هيدروكربونية مستقيمة تبدأ اعتباراً من جزيء الميتان، الذي يعدّ أخف الجزيئات

الهيدروكربونية، وحتى الجزيئات ذات الأعداد الذرية الهيدروكربونية الكبيرة، كما في الشموع الهيدروكربونية(Waxes).

تتميز بنية جزيئات المركبات الهيدروكربونية البارافينية(كما هو موضح في الشكل 2–1) بالميزات التالية:

1 – إن الروابط بين ذرات الكربون مع بعضها، وبينها وبين ذرات الهيدروجين هي عبارة عن روابط مفردة.

2 – يزيد كل مركب عن المركب الذي يسبقه في السلسلة ب CH_2 .

3 – ترتبط ذرات الكربون في أطراف الجزيء مع ثلاث ذرات هيدروجين، بينما ترتبط كل ذرة كربون تقع في وسط السلسلة مع ذرتين من الهيدروجين فقط.

4 – إن كل عدد ذرات مقداره n من الكربون، يقابله عدد ذرات 2 + n2 من الهيدروجين، وبالتالي فإن الصيغة العامة للبارافينات هي : C_nH_{2n+2} .

إن شكل بنية جزيئات البارافينات، وطبيعة روابطها المفردة، تجعلها مركبات كيميائية خاملة نسبياً اتجاه الأحماض القوية، الأسس، والوسائط المؤكسدة، وهذا ما يبرر تسميتها بالبارافينات، حيث أتت الكلمة Paraffins من اللاتينية Parum affinis، والتي تعني الألفة الخفيفة(لهذا السبب يتم استخدام هذه المركبات في الطب وفي تغليف أوعية الطعام).

يتميز كل من الميتان، والايتان، والبروبان، والبوتان النظامي بأنها مركبات غازية في الدرجات النموذجية من الحرارة، والضغط(STP)، وتبدأ المركبات البارافينية النظامية السائلة اعتباراً من البنتان النظامي(C_5H_{12}) وتنتهي بالبنتاديكان($C_{15}H_{32}$)، واعتباراً

من الهيكساديكان النظامي($C_{16}H_{34}$) تصبح المركبات البارافينية النظامية في الحالة الصلبة .

تزداد بشكل عام كثافة ونقطة غليان الأنواع البارافينية، كلما ازداد عدد ذرات الكربون فيها.

بدأت النباتات بتركيب الشموع البارافينية منذ أقدم العصور الجيولوجية، وذلك لاستخدامها في تغليف البذور، والأبواغ، والأوراق بهدف حمايتها من العوامل الجوية، وتشكل النباتات التي تنمو في المناطق الجافة كالصحاري أغلفة شمعية بارافينية قاسية، وذلك لكي تقلل من ضياع الماء إلى أدنى حدٍ ممكن، ولهذا السبب فإننا نجد كثيراً من التوضعات القديمة في المناطق الجافة، تحتوي على نسب مرتفعة من الشموع الهيدروكربونية البارافينية.

تستخدم البارافينات في جيولوجيا وجيوكيمياء النفط والمادة العضوية كأحد المؤشرات البيولوجية الهامة على مصدر التراكمات الهيدروكربونية، وعلى البيئات القديمة، التي عاشت فيها الكائنات، والتي أتت منها هذه المواد، كما تستخدم نسب البارافينات إلى بعضها كدليل على درجة النضج التي وصلت إليها المادة العضوية(CPI). وسنتطرق إلى هذين الموضوعين في أحد الفصول القادمة.



مركبان بارافينيان يوجدان في الحالة السائلة في الظروف النموذجية من الحرارة والضغط

الشكل(2–1). بعض السلاسل البارافينية النظامية الموجودة في البترول.

من الجدير ذكره أيضاً أنه يمكن لبعض البارافينات الخفيفة(C_8-C_2) أن توجد في البترول كنتيجة من نتائج التحول الحراري للمواد العضوية، على الرغم من أن هذه المواد تغيب عن تركيب الكائنات الحية، أو أنها توجد فيها بكميات تافهة جداً.

تحتوي بعض النفوط على نسب مرتفعة من الشموع(Waxes)، وهي عبارة عن سلاسل بارافينية مستقيمة، ذات أوزان جزيئية مرتفعة، وبريق وملمس دهنيين، وتحتوي على كميات هامة من البارافينات المتبلورة، وكلما انخفضت الحرارة ازداد تبلور البارافينات، حتى يصبح النفط غير قادر على الجريان. وتدعى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا الأمر نقطة الانصباب(Pour point).

تزداد نسبة البارافينات النظامية في النفط بشكل عام مع ازدياد كل من العمق، والعمر، ودرجة النضج؛ بينما يمكن للتخريب البيولوجي أن يؤدي إلى إنقاص نسبة هذه المركبات، وخاصة أن بعض البكتريا تفضل في تغذيتها هذا النوع من المركبات الهيدروكربونية .

تنتهي أسماء جميع المركبات البارافينية بالزائدة(ane-)، و هذه الأسماء(باستثناء الأربعة الأولى) مشتقة من الأرقام الإغريقية،وتمثل المركبات البارافينية النظامية للتبسيط بطرائق مختلفة(انظر الجدول1-1).

الجدول(1-1). أبسط المركبات البارافينية النظامية، وثلاث طرائق لتمثيلها.

اسم المركب	التمثيل المختصر		
ميتان(Methane)	CH_4	CH_4	None
إيتان(Ethane)	C_2H_6	CH_3CH_3	None
بروبان(Propane)	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	/\
بوتان(Butane)	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	/\/
بنتان(Pentane)	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	/\/\
هكسان(Hexane)	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	/\/\/
هبتان(Heptane)	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	/\/\/\
أوكتان(Octane)	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	/\/\/\/
نونان(Nonane)	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	/\/\/\/\

/\/\/\/\/	CH3(CH2)8CH3	C10H22	ديكان(Decane)

2- 1-1- 2- البارافينات المتفرعة (أو المتشعبة Iso-paraffins) :

ترتبط ذرات الكربون في هذا النوع من البارافينات على شكل سلسلة تتضمن فروعاً جانبية من جذور الميتيل(CH_3)، ويعد الايزوبوتان(Isobutane) أخف أنواع البارافينات المتشعبة، أي أنه لا يمكن للسلاسل الهيدروكربونية التي يقل فيها عدد ذرات الكربون عن أربع أن تشكل بارافينات متشعبة.

يمكن للجذور الميتيلية الجانبية أن ترتبط في أماكن مختلفة من السلسلة الهيدروكربونية(كما في الشكل2-2) لتشكل أنواعاً مختلفة من البارافينات المتشعبة، والتي تختلف عن بعضها في الصفات الفيزيائية(كدرجة الغليان)، على الرغم من أنها تتمتع بصيغ كيميائية متماثلة، ويمكن تشبيه هذا النوع من المركبات ببعض الفلزات(كالأراغونيت والكالسيت)، التي تتميز بصيغة كيميائية واحدة، لكنها تختلف عن بعضها بطبيعة نظام التبلور، مما يؤدي إلى اختلافات في بعض مواصفاتها.

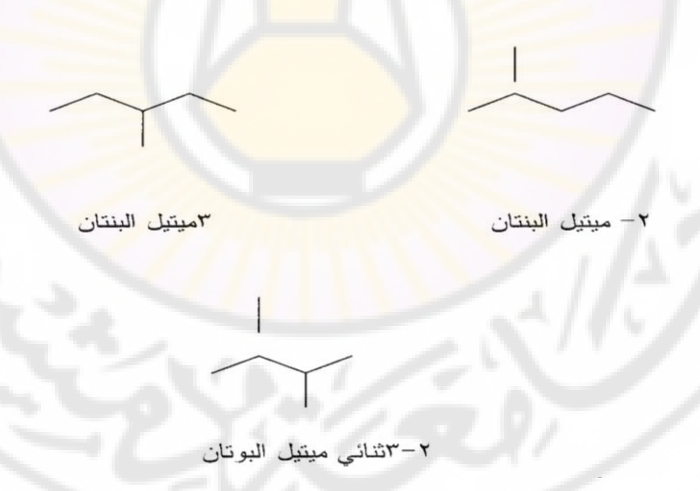
من الجدير ذكره أن مصطلح ميثيل مع اسم المركب يشير إلى وجود مجموعة الميثيل(CH3) في الفرع المتصل في السلسلة، وهو يسبق عادةً برقم يبين مكان وجود الفرع أو التشعب في هذه السلسلة، حيث يتم حذف النهاية ane من التسمية، وإضافة النهاية yl- بدلاً منها، وبنفس الطريقة، يمكن أن يشار إلى اسم التشعب المرتبط بالسلسلة ب ethyl إذا كان الجذر المضاف C2H5- و propyl إذا كان الجذر المضاف -C3H7 ..الخ.

تعد الإيزوبرينويدات(Isoprenoids) أحد أهم المواد الهيدروكربونية في جيوكيمياء المادة العضوية، ويتكون الإيزوبرينويد النظامي من سلسلة كربونية مستقيمة مع تشعب

جذر ميتيل مرتبط مع كل رابع ذرة كربون(أنظرالجدول 2-2)، وقد عثر في البترول والصخور على إيزوبرينويدات يتراوح طولها بين 6 و40 ذرة كربون.

يعد كل من البريستان($C_{19}H_{40}$)، والفيتان($C_{20}H_{42}$) من أشهر أنواع البارافينات المتشعبة، وأكثرها انتشاراً في النفط. وتحسب النسبة بين هذين المركبين في النفط الخام أو البيتومين المستخلص من الصخور من خلال المخططات الكروماتوغرافية(الشكل— 3)، وهي يمكن أن تشير إلى بيئات الترسيب، وإلى نوع المادة العضوية، التي تشكل منها النفط، ودرجة النضج التي وصلتها(سنتكلم عن هذا الموضوع في فصلٍ لاحق).

توجد الجزيئات البارافينية المتشعبة في شموع النباتات الحية، ويعتقد أن أنواعها الموجودة في الرسوبيات القديمة، وفي النفط الخام هي عبارة عن مشتقات من الكلوروفيل، وهي بذلك تشكل دليلاً إضافياً على الأصل العضوي للنفط



الشكل (2-2) بعض أنواع الايزوبارافينات ، ذات الصيغة الكيميائية الواحدة ، والأشكال البنيوية المختلفة

الجدول(**2-2**). بنيات بعض مركبات الإيزوبرونيئيدات الهامة من الناحية الجيوكيميائية.

اسم المركب	البنية
فيتان/فيتين(**Phytane**)	
برستان/برستين(**Pristane**)	
نوربريستان/نوربريستسن(**Norpristane**)	
فارنيسان/فارنيسين(**Farnesane**)	
سكوالان/سكوالين(**Squalane**)	
ليكوبين/ليكوبان(**Lycopane**)	

الشكل(**2-3**)زمخطط ناتج عن التحليل في الكروماتوغراف الغازي(كروماتوغرام)

2- 1- 2- النفتينات (Naphthenes) :

تتكون النفتينات(البارافينات الحلقية) عن طريق التفاف البارافينات المستقيمة، أو المتشعبة، مع المحافظة على الرابطة الأحادية بين ذرات الكربون(كما في الشكل2-4).

يمكن أن نلاحظ من الشكل(2- 4) أن الصيغة الكيميائية للجزيء النفتيني ذي الحلقة الواحدة تتمثل بالرمز: C_nH_{2n}، لكن عدد ذرات الهيدروجين في الجزيء تتناقص بمقدار اثنين،كلما ازداد عدد الحلقات في الجزيء بمقدار حلقة واحدة .

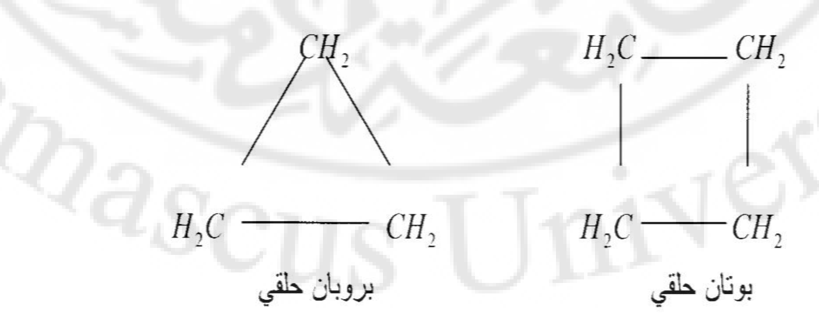
لا يمكن للمركب الهيدروكربوني، الذي يحتوي على أقل من ثلاث ذرات من الكربون أن يشكل حلقة نفتينية، لذلك يعد البروبان الحلقي(C_3H_6) أصغر الجزيئات النفتينية، وهو يقع بالإضافة إلى البوتان الحلقي(الشكل) في الحالة الغازية، وذلك تحت الشروط النظامية من الحرارة، والضغط(STP).

CH_2

H_2C CH_2

H_2C — CH_2

بنتان حلقي



الشكل (2-4) بعض أنواع النفتينات الناتجة عن التفاف البارافينات المستقيمة ، أو المتشعبة.

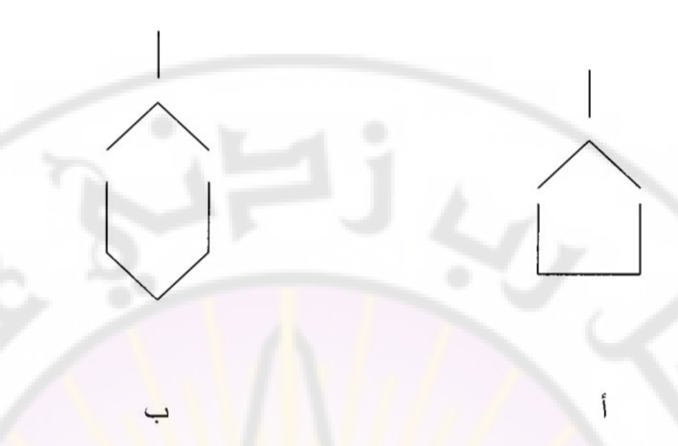
تعد النفتينات أكثر البنيات الجزيئية شيوعاً في النفط، وتتكون حلقاتها بغالبيتها العظمى من خمس، أو ست ذرات من الكربون، وقد تم أيضاً تحديد بعض الهبتانات الحلقية(C_7H_{14})، غير أنه لم يتم العثور في البترول على حلقات نفتينية تحتوي على أقل من خمس، أو أكثر من سبع ذرات كربونية، وذلك على الرغم من وجود حلقات بارافينية في المادة الحية عدد ذرات الكربون فيها يقع خارج المجال المذكور أعلاه .

يسمى المركب النفتيني من خلال عدد ذرات الكربون في الحلقة مسبوقاً ب Cyclo أو مضافاً إلى التسمية كلمة حلقي، فنقول سايكلوبنتان، أو بنتان حلقي.

يعد كل من البنتان الميثيلي الحلقي C_6H_{12}(متيل سايكلو بنتان)، والهكسانالميتيلي الحلقي C_7H_{14}(الشكل 2 – 5) أكثر الجزيئات النفتينية شيوعا، ومن الجدير ذكره أنه كان يتم في الحرب العالمية الثانية تركيز الهكسان الميتيلي الحلقي في معامل التكرير، وينزع جزء من مكوناته الهيدروجينية ليشكل التولوين(Toluene)، الذي يعد المادة الرئيسة في صناعة الTNT (Trinitrotoluene).

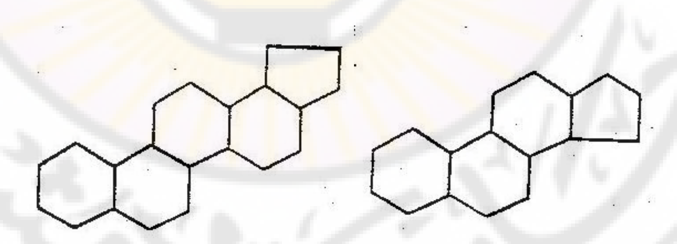
يقدر المعدل الوسطي للنفتينات في النفط الخام بشكل عام بحوالي 50%، وتزداد هذه النسبة كلما ثقل النفط، والعكس صحيح.

يطلق على كل من النفتينات، والبارافينات تسمية المواد الهيدروكربونية المشبعة، وذلك لكون كل ذرة كربون في الجزيء ترتبط بأربع ذرات مختلفة.



الشكل (**2–5**) بنية أكثر جزيئات النفتينات انتشاراً في النفط : الميتيل سايكلو بنتان (أ) ، والميتيل سايكلوهكسان (ب) .

تعد الستيرانات أحد أهم المركبات النفتينية في جيوكيمياء النفط، وهي عبارة عن ألكانات حلقية تحتوي على ثلاث حلقات سداسية وحلقة خماسية، ومن المركبات النفتينية الهامة أيضاً التريتربانات التي تتكون بنيتها الأساسية من أربع حلقات نفتينية سداسية وواحدة خماسية(الشكل 2–6).



الهيكل الأساسي للتريتربان(**Triterpane**) البنية الأساسية للستيران(**Sterane**)

الشكل(**2–6**) البنية الهيكلية الأساسية لكل من الستيران والتريتربان.

2– 1– 3– الأرومات (العطريات) Aromatic Hydrocarbons :

تنتمي الأرومات إلى المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة و تتكون البنية الرئيسة للجزيء فيها من حلقة سداسية تتشكل من ست ذرات من الكربون، يرتبط كل منها بذرة هيدروجين واحدة، وتكمل ذرات الكربون، غير المشبعة، حاجتها من الروابط عن طريق تشكيل روابط ثنائية فيما بينها. يطلق على الحلقة الأروماتية تسمية الحلقة البنزنية، حيث يعتبر البنزن(Benzene/ or Benzol) أبسط المركبات الأروماتية، وأقلها وزناً جزيئياً، وهو ذو صيغة عامة C_nH_{2n-6} .

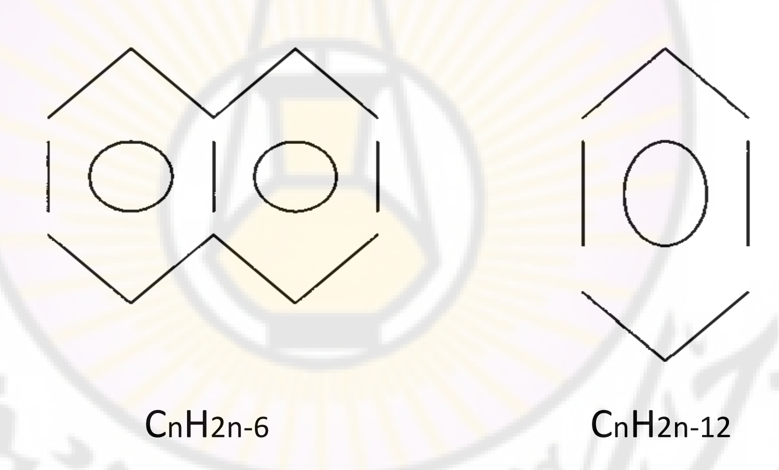
أطلق على الأرومات تسمية المركبات العطرية، وذلك عندما أمكن استخلاص بعض المركبات ذات الرائحة المحببة من النفط، مع العلم بأن معظم المركبات الهيدروكربونية تتميز برائحة خفيفة جداً عندما تكون نقية تماماً، أما سبب الرائحة القوية غير المحببة، التي تصدر عن البترول فإنه يعود إلى وجود المركبات غير الهيدروكربونية .

يمكن للمركبات الأروماتية أن تتكون من حلقة واحدة، أو من عدة حلقات، وينقص عدد ذرات الهيدروجين الداخلة في بنية الجزيء في الصيغة المذكورة أعلاه بمقدار ستة، كلما ازداد عدد الحلقات المكونة له بمقدار حلقة واحدة(الشكل2–7) .

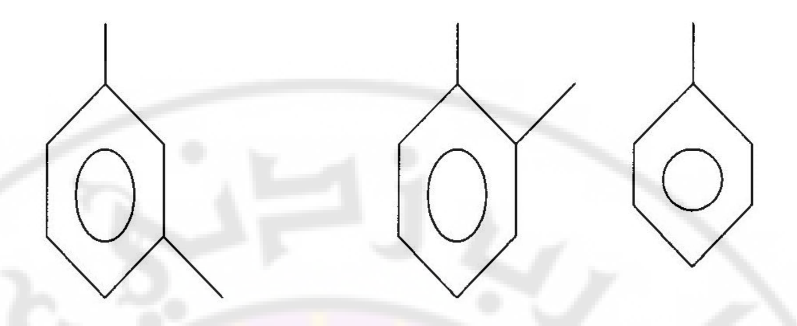
يمكن أن يرتبط مع الحلقة البنزنية أنواع مختلفة من السلاسل الهيدروكربونية، كما في حالة كل من التولوين $C_6H_5CH_3$، والأورثوكسيلين $C_6H_4(CH_3)_2$، والميتاكسيلين $C_6H_4(CH_3)_2$ (الشكل2–8)، وتعد هذه البنيات أكثر أنواع الأرومات انتشاراً في النفط، وخاصة كل من التولوين، والميتاكسيلين ، اللذين يعدان أكثر المركبات الأروماتية في النفط توافراً .

على الرغم من انتشار الأرومات في غالبية النفوط الخام، لكن نسبتها غالباً ما تقل عن 15 %، إلا أنه توجد بعض الاستثناءات، كما هو الحال في النفوط ذات النسب الأروماتية، والبارافينية المرتفعة، والمستخرجة من أحواض جنوب شرق آسيا، وشمال إفريقيا. وبشكل عام فإن نسبة الأرومات تزداد في النفط، كلما كان أكثر كثافةً، وإن هذه النسبة تكون مرتفعة في المجموعات الثقيلة من النفط(كما في زيوت التشحيم Lubricating oil، والبقايا) .

يدل مصطلح الأروماتية على نسبة الكربون الأروماتي إلى مجموع نسب الكربون في جميع المركبات الهيدروكربونية في النفط .



الشكل(2–7). الحلقة البنزنية، وتناقص عدد ذرات الهيدروجين في المركب، مع تزايد عدد الحلقات البنزنية فيه .



Meto-xylene Ortho-xylene Toluene

الشكل(2-8). ارتباط الحلقة البنزينية في النفط ببعض الجذور الميتيلية .

إن الالكترونات في الروابط المضاعفة في الأرومات ليست ثابتة في مكانها وإنما هي حرة في التنقل عبر نظام البنية الحلقية، مما يجعل المركبات الأروماتية شديدة الثبات(على عكس الأوليفينات)، و يجعلها أيضاً أحد المركبات الهامة في النفط والمواد العضوية في الرسوبيات.

كثيراً ما تنتشر المركبات الأروماتية كثيرة الحلقات المرتبطة معاً، وتعد بنية الغرافيت الذي يتميز ببنية ورقية من عدد غير محدد من الحلقات أقصى هذه الحالات.

تدعى بعض المركبات الهيدروكربونية نافتينو-أرومات، وذلك عندما تحتوي على حلقات أروماتية ونفتينية في نفس الوقت، لكن هذه المركبات تنسب عادةً إلى الأرومات(أنظر الشكل2-9).

الشكل(2-9). مركب هيدروكربوني/ نافتينو أرومات

2– 1– 4– الأوليفينات Olefin Hydrocarbons :

إن الأوليفينات هي عبارة عن مركبات هيدروكربونية غير مشبعة، وغير حلقية، تحتوي على رابطة مضاعفة واحدة على الأقل بين ذرات الكربون.

يجعل وجود الرابطة المضاعفة وطبيعة البنية السلاسلية المرافقة من الأوليفينات مركبات هيدروكربونية ذات قدرة تفاعلية عالية، وبالتالي فهي مركبات غير مستقرة، وإذا لم يتوافر الهيدروجين أو العناصر الأخرى لتتفاعل معها، فإن الأوليفينات سوف تتفاعل مع بعضها لتشكل بوليميرات ذات أوزان جزيئية مرتفعة.

تنتشر الأوليفينات بوفرة في الكائنات الحية النباتية، والحيوانية، فهي تشكل نسباً مرتفعة من تركيب زيوت السمك، والخضراوات(التي تتحكم بتراكم المواد الدسمة في الشرايين)، وإن الفيتامين A والعديد من الصبغيات، كما هو الحال في البرتقال، والجزر،والطماطم هي عبارة عن أوليفينات، كما تنتج هذه المركبات من نضج وتخمر الفواكه والخضراوات(الاتيلين)، وتعد بعض الأوليفينات كالايزوبيرين(C_5H_8) إحدى أهم البنيات في الطبيعة، التي تشكلت في أول الكائنات الحية ذات التركيب الضوئي(منذ حوالي 3.6 مليار سنة)، وهي تشكل حجر الأساسللكثير من الكائنات الحية.تعد بنية الأوليفينات الأهم من بين كل البنيات الحيوية التي شكلت المواد الهيدروكربونية في الرسوبيات الحديثة، التي منها اشتقت الإيزوبرونيئيدات، والستيرانات، لكن وعلى الرغم من كل ما سبق، فإن هذه المركبات غير منتشرة في النفط الخام، وذلك لأنه يمكن أن تختزل بسهولة مع الهيدروجين، متحولة إلى بارافينات، أو مع كبريت الهيدروجين، متحولة إلى ثيولات (Thiols) .

تعبر الإضافة إين(ene-) إلى التسمية عن وجود رابطة مضاعفة واحدة على الأقل، لذلك تسمى مركبات الأوليفينات بشكل مماثل لتسمية الألكانات بعد استبدال النهاية ane– ب ene–، فيقال إيثيلينن، بروبيلين، بنتين..الخ(أنظر الشكل 2–10).

Isoprene EthenePropene
(Ethylene) (Propylene)
الشكل(2–10). بعض المركبات الأوليفينية

2– 2– المركبات غير الهيدروكربونية في النفط The non-hydrocarbon compounds :

إن النوع الجزيئي الخامس في النفط هو نوع غير هيدروكربوني، أي أنه يحتوي بالإضافة إلى الهيدروجين، والكربون على عناصر أخرى، لذلك تسمى المركبات المكونة من هذه الجزيئات المركبات المغايرة(Hetro-compounds)، وبما أن كل من النيتروجين، والكبريت، والأكسيجين، هي أهم العناصر، غير الكربون والهيدروجين، التي تصادف في هذه المركبات، فقد أصطلح على تسميتها أيضاً مركبات NSO، وذلك على الرغم من إمكانية احتوائها على عناصر أخرى، كالفناديوم، والنيكل(انظر الجدول2–3، والشكل 2–11) .

تحتوي المواد العضوية المستحاثة على مجموعة واسعة من المركبات المغايرة، بعض هذه المركبات ذو أصل حيوي(Biogenic)، بينما يتشكل بعضها الآخر أثناء التحولات اللاحقة؛ كما أن بعض هذه المركبات يتحول أثناء الدياجينيز والكاتاجينيز إلى مواد هيدروكربونية بترولية.

2- 2- 1- المركبات الكبريتية :

إن نسبة ضئيلة من الكبريت الموجود في النفط يمكن أن توجد على شكل كبريت حر، أو على شكل H_2S، بينما يرتبط الجزء الأعظم منه مع الكربون العضوي، ويتركز بشكل خاص في المركبات الأروماتية، أما أهم المركبات الحاوية على الكبريت في النفط فهي:

1 - المركبتانات(Mercaptans/or Thiols): وهي ذات صيغة عامة $R-SH$، حيث R جذر هيدروكربوني، كالمركب C_2H_5SH، وتوجد بشكل خاص في النفوط ذات درجة الغليان التي تقل عن 150ْم.

2 - المركبات السولفيدية(Sulfides/or Thioethers): يمكن لهذه المركبات أن تكون على شكل $R-S-R'$، أو $R-S$، حيث R,R' جذران هيدروكربونيان، وذلك كالمركب C_4H_4S،الذي يوجد بكميات هامة في البنزن(benzene)المستخرج من قار الفحم(coal tar)، كما يمكن للمركبات السلوفيدية أن تكون ثنائية السولفيد(Disulfides)، وذلك كالمركب $C_2H_5SSC_2H_5$، وهي تتركز بشكل خاص في المجموعات الثقيلة .

يمكن للنفط الخام أن يحتوي أحياناً على كميات يمكن اكتشافها من H_2S، فيدعى عندها خاماً حامضياً، أما إذا كان الكبريت موجوداً بنسبة مرتفعة، و بشكل آخر غير H_2S (وهي الحالة الغالبة) فإنه يدعى خاماً ذا نسبة كبريت مرتفعة .

تكون عادةً نسبة المركبات الكبريتية في الصخور الكربوناتية أعلى منها في الصخور الرملية أو الطينية ،وتزداد نسبة هذه المركبات بازدياد فساد النفط، بينما تنقص عموماً مع ازدياد العمق، والنضج .

2- 2- 2- المركبات النيتروجينية :

إن نسبة المركبات النيتروجينية في النفط الخام هي بشكل عام أقل من نسبة المركبات الكبريتية، وهي ترتبط غالباً مع الجزيئات الكبيرة ذات الحلقات الأروماتية المتعددة، لذا فإن نسبها تزداد مع ازدياد كثافة النفط، ويعد كل من الأمينو(Amino) $-NH_2$، والنتريلو(Nitrilo)C≡N- أهم المجموعات الحاوية على النيتروجين في النفط الخام.

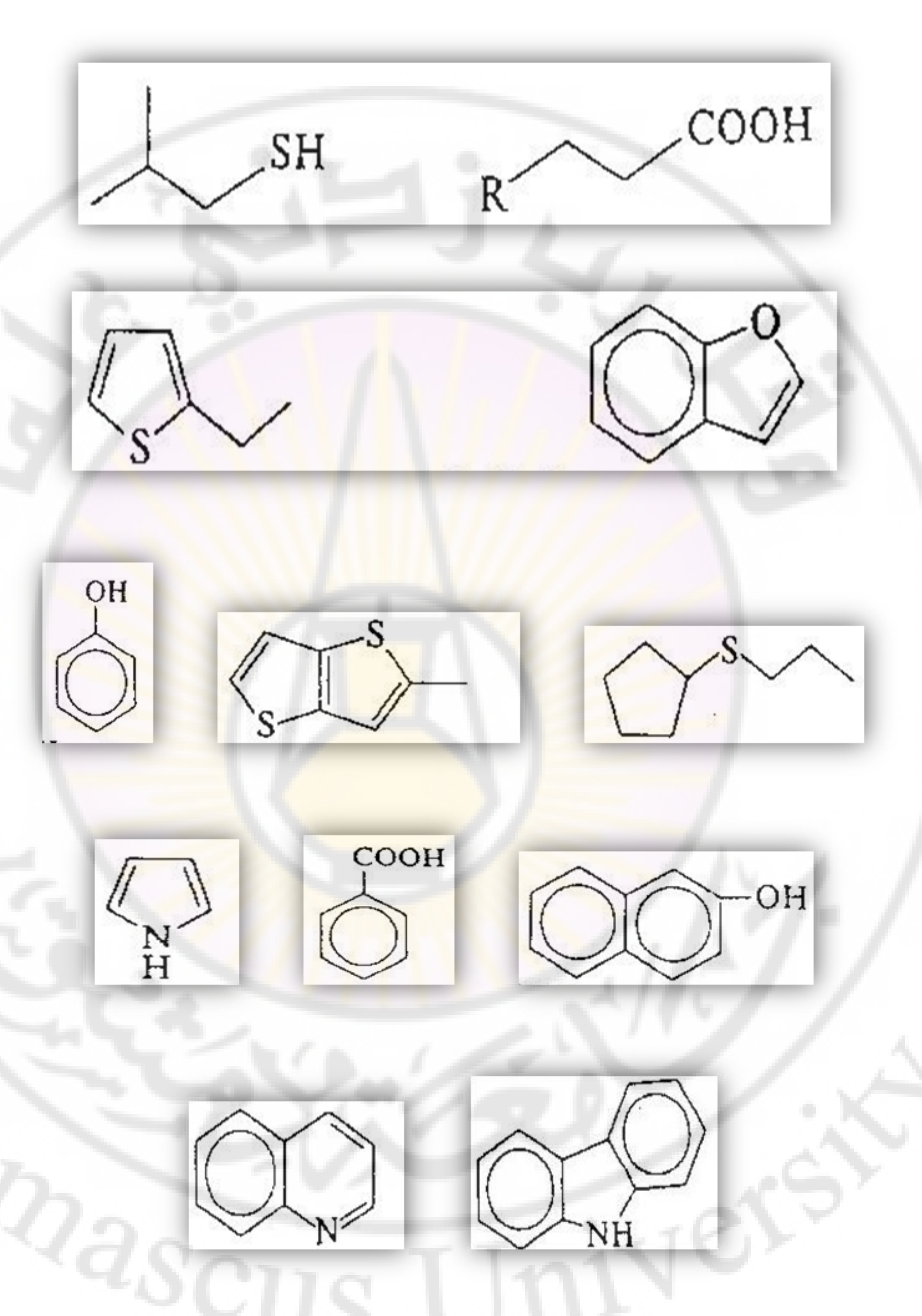
2- 2- 3- المركبات الحاوية على الأكسيجين :

يمكن للنفط الخام أن يحتوي على عدة أنواع من المركبات الحاوية على الأكسيجين(الشكل2-11، والجدول2-3)، ومن أهم هذه الأنواع نذكر :

- الفينول(Phenolic.C): يتميز بالصيغة العامة $-OH$، حيث يرتبط الأكسيجين هنا مع حلقة أروماتية. تعد الفينولات أحد أهم المركبات المشتقة من اللغنين، وهي مبيدات جرثومية فعالة، مما يمنح اللغنين مقاومة شديدة ضد التفكك، ويميل تركيزه للتزايد في الوقت الذي تتخرب فيه بقية المركبات.

- الكحول(Alcoholic):صيغتها العامة $-OH$. يرتبط الأكسيجين في الكحول مع مجموعة مشبعة، وهو ما يميزه عن الفينول(الذي يرتبط فيه الأكسيجين مع حلقة أروماتية).

- الحموض الدسمة(Fatty acids): هي أكثر المركبات الأكسيجينية وجوداً في النفط، و تنشأ من المواد الدسمة الطبيعية والزيوت، والشموع، وهي تنتهي بمجموعة كربوكسيل(COOH)، ولها بالتالي البنية العامة R-COOH.



الشكل(**2–11**). البنية الهيكلية لعدد من مركبات **NSO**.

تتضمن المجموعات الحاوية على الأكسيجين أيضاً كلاً من: الاسترات، الكربونيلات، الألدهيدات..الخ(أنظر الجدول2-3).

تعد البورفيرينات(Porphyrins) أحد أهم صفوف مركبات NSO وتنسب بنيتها الجزيئية إلى الكلوروفيل، وهي تشتق منه في معظم الحالات، وهناك عدة عائلات من البورفيرين في النفط وفي البيتومينات، وقد استخدمت البورفيرينات كأحد الدلائل على الأصل العضوي للبترول.

تسمى مركبات NSO أيضاً البقايا الأسفلتية، ويعد كل من الراتنجات(Resins)، والأسفلتينات(Asphaltenes) من أهم المجموعات التي تحتوي هذه المركبات. والراتنجات(الصموغ) هي عبارة عن مواد سائلة لزجة إلى صلبة، غير بلورية، ذات ألوان تتراوح بين البرتقالي المحمر إلى البني الداكن، وهي تنحل في البنتان النظامي،ولا تنحل في البروبان السائل(الشكل2-12)، وتتراوح أوزانها الجزيئية من 500 إلى أكثر من 1000. أما الأسفلتينات، فهي عبارة عن مواد صلبة غير بلورية، ذات لون بني قاتم إلى أسود، لا تنحل في البنتان النظامي، لكنها تنحل في CS_2، وهي ذات أوزان جزيئية عالية جداً يمكن أن تصل إلى أكثر من 5000.

لا يوجد في تركيب الكائنات الحية ما يقابل الأسفلتينات، لذا فإن هذه المواد تعد من نتاج التحولات التي تصيب المواد العضوية. يوجد العديد من الصفات المشتركة بين الأسفلتينات والكيروجين، إلا أن الجزيئات الأسفلتينية أصغر، وأكثر أروماتية من معظم أنواع الكيروجين.

تتكون البنية العامة للمركبات الأسفلتينية، والراتنجية من نوى من حلقات عطرية كثيفة ، ترتبط بها ذرات مغايرة(Hetro-atomic) من الكبريت، أو الأكسيجين، أو

النيتروجين، ويمكن أن تحتوي أيضاً(لكن بنسب ضئيلة جداً) على بعض العناصر الأخرى، التي من أهمها النيكل، والفاناديوم .

تحدث مجموعة من التغيرات عند الانتقال من النفط إلى الراتنجات، ثم إلى الأسفلتينات، من أهمها:

- ازدياد كل من الوزن الجزيئي، والكثافة.

- ازدياد قيمة النسبة $\frac{C}{H}$.

- ازدياد نسب كل من الكبريت، والأكسيجين، والنيتروجين.

- ازدياد نسبة الحلقات العطرية.

الجدول(**3–2**). عدد مختار من مركبات **NSO** الشائعة.

مجموعات حاوية على الأكسيجين

هيدروكسيل(Hydroxyl): كحول إذا ارتبطت مع مجموعة أليفاتية، وفينول إذا ارتبطت مع مجموعة أروماتية	-OH
حمض(Acid)	-C(=O)OH
ايستر (Ester)	-C(=O)OR
كربونيل(Carbnyl)	C = O
ألدهيد إذا 'R هي H، وكيتون(Ketone) إذا 'R هي مجموعة ألكيل	R-C(=O)-R'
إيثر(Ether)	R-O-R'
ميثوكسيل(Methoxyl)	$-OCH_3$

مجموعات حاوية على النيتروجين

أمينو(Amino)	$-NH_2$
نيتريلو(Nitrilo)	-C≡N

مجموعات حاوية على الكبريت

مركبتان("Mercaptan" thiol)	-SH
حمض("Sulfide"thioether)	R-S-R'



الشكل(2–12). مخطط يبين كيفية فصل كل من النفط، الراتنجات، والأسفلتينات عن بعضها عن بعض في البقايا الأسفلتية، باستخدام المذيبات العضِوية.

2– 3–الأنواع الرئيسة للنفط الخام:

يميز حسب الهدف من التصنيف بين عدة أنواع من تصانيف النفط الخام، وذلك كالتصنيف التقني، الذي يعتمد على المواصفات النفطية ذات التأثير التقني، كلزوجة النفط، ومحتوى الكبريت فيه، وطاقته الحرارية، ومحتواه من البارافينات الصلبة..الخ .حيث يعطى لكل صفة من هذه الصفات دليل أو مؤشر على شكل حرف أو رقم روماني، ويشكل مجموع المؤشرات صيغة يمكن تشبيهها بالصيغة الكيميائية يمكن من خلالها التعرف على نوعية هذا النفط، أو ذاك؛ وكالتصنيف التجاري، وهو التصنيف السائد في المداولات التجارية اليومية على مستوى العالم، الذي يظهر بوضوح انعكاسات الأحداث، والتغيرات الاقتصادية والسياسية العالمية، و يميز فيه بين عدة أنواع من خامات النفط، وذلك كمزيج برنت(وهو عبارة عن مزيج نفطي من خمسة عشر حقلاً نفطياً موزعة في منطقتي برنت ونينيان في بحر الشمال) الذي يتميز بوزن نوعي ومحتوى كبريتي منخفضين، حيث تقدر قيم API فيه بحوالي 38ْ ، بينما يقدر محتواه الكبريتي بحوالي 0.37%، وخام غرب تكساس، وهو أخف من مزيج برنت ونسبة الكبريت فيه أقل، وسلة نفوط أوبك، وهي التي تنتجها وتصدرها مجموعة أوبك يعد خام غرب تكساس حالياً أغلى النفوط المذكورة(انعكاساً للتركيب الكيميائي)، ويليه في ذلك مزيج برنت. توجد للنفط أيضاً تصانيف جيولوجية– جيوكيميائية، وهي تعتمد على الميزات الرئيسة للتاريخ الجيولوجي والجيوكيميائي للنفط، فيقال على سبيل المثال نفوط الترياسي، أو الجوراسي، الكريتاسي..الخ.

تعد التصانيف الكيميائية ، من أكثر التصانيف انتشاراً واستخداماً ، وهي تعتمد على نسب العائلات الكيميائية إلى بعضها البعض في النفط، وقد اقترحت تصانيف كيميائية عديدة، كان من أبرزها، وأكثرها انتشاراً، ذلك التصنيف الذي اقترحه كل من تيسو، و

ولت(Tissot and Welte,1978)، اللذين ميزا بين الأنواع التالية من النفوط الخام:

1- نفوط بارافينية: وهي نفوط تحتوي على أكثر من 50% مواد هيدروكربونية مشبعة، وأكثر من 40% بارافينات.
2- نفوط نفتينينية: وهي تحتوي على أكثر من 50% من المواد الهيدروكربونية المشبعة، وأكثر من 40% من المواد الهيدروكربونية النفتينية.
3- نفوط بارافينية – نفتينية: وهي تحتوي على أكثر من 50% مواد هيدروكربونية مشبعة، وأقل أو يساوي 40% بارافينات ، وأقل أو يساوي 40% نفتينات.
4- نفوط عطرية(أروماتية): وهي تحتوي على أكثر من 50% من الأرومات ومركبات NSO ، ويميز في هذا النوع بين نفوط عطرية –أسفلتية، ونفوط عطرية – نفتينية.
5- نفوط ثقيلة: وهي نفوط تزيد كثافتها عادةً عن 0.9 ، وتتميز بلزوجة مرتفعة، وباحتوائها على نسب مرتفعة من الكبريت، وتحتوي عادةً على كمياتٍ هامة نسبياً من كل من الفاناديوم، والنيكل، كما تتميز باحتوائها على نسبٍ عالية من C_{15^+}، وبفقرها الشديد بالمركبات الخفيفة.

يمكن أن يعود سبب وجود النفوط الثقيلة إلى كل من العاملين التاليين ، أو لواحدٍ منهما:

1- نضج غير كامل للمادة العضوية.
2- فساد نفوط تشكلت سابقاً، وذلك لأحد الأسباب التالية(أو لمجموعةٍ منها):
    1- فقدانها للعناصر الخفيفة (بسبب سهولة هجرتها).
    2- غسلها بالمياه العذبة (تخريب+إذابة الهيدروكربونات الخفيفة).
    3- أكسدتها.

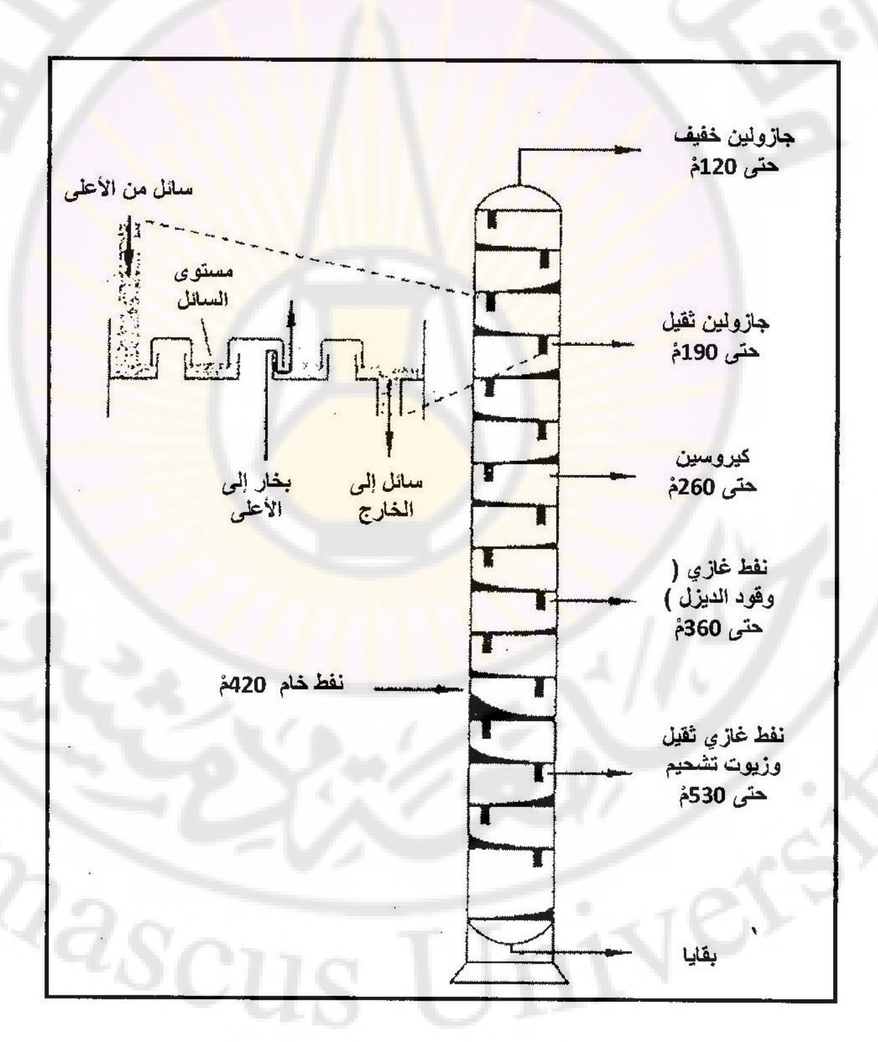
4- تفسخها بفعل بعض الميكروبات التي تعتمد في تغذيتها على بعض المواد الهيدروكربونية.

2- 4- تركيب واستخداماته:

يعد التقطير الطريقة الرئيسة في فصل النفط الخام إلى منتجات متنوعة مفيدة، وكان يستخدم لهذا الغرض في بداية العمل بهذه الطريقة قوارير خاصة كانت تسمى قوارير التقطير، ثم أدى التطور التقني التاريخي لاستبدال هذه القوارير بما يسمى أبراج التقطير(الشكل2-13)، التي تطورت بدورها بشكلٍ كبير ليصبح بإمكان برج التقطير في هذه الأيام أن يقطّر آلاف البراميل من النفط الخام في اليوم الواحد.

يرتكز برج التقطير من حيث المبدأ على نفس مبدأ قارورة التقطير الأولى، ويمكن النظر إليه على أنه مكون من سلسلة من قوارير التقطير، حيث تتكاثف المواد المقطرة من القارورة الأولى في القارورة الثانية، والمواد المقطرة من القارورة الثانية في الثالثة، وهكذا. لكن بدلاً من أن يتكون برج التقطير من مجموعة من القوارير فإنه يتكون من صفائح تكثيف؛ فالبخار المقطر من إحدى الحجرات يصعد إلى الحجرة الأعلى، ثم يمر عبر المائع المتكثف في تلك الحجرة، إلى الحجرة التي تعلوها، وهكذا يتم في كل حجرة وبشكلٍ متتابع تكثيف جزيئات أخف وأصغر من تلك الواقعة تحتها، وذلك حتى يهرب الجازولين الخفيف من القمة، و يتجمع في أسفل البرج البقايا ذات الجزيئات الكبيرة والثقيلة، التي لا تستطيع أن تعبر بالحالة الغازية من خلال الصفيحة الأولى. يمكن لأبراج التقطير أن تكون ذات تصاميم متنوعة لكن أفضلية بعضها عن البعض الآخر تقاس بعدد الصفائح التي تحتويها التي يعد كل منها بمثابة قارورة تقطير مستقلة؛ويعمل برج التقطير بشكلٍ مستمر، وذلك عن طريق أخذ المنتجات من المستويات المختلفة منه، بينما يتم بشكلٍ متواصل إضافة كميات جديدة من النفط الخام.

يوضح الجدول(2-4) التركيب العام للنفط ذو القيمة API=35ْ ، مع العلم بأن تركيب النفط يمكن أن يكون متنوعاً جداً، كما أن نسب الأجزاء الناتجة من برج التقطير تختلف باختلاف قيم API، وتكون نسبة البارافينات أعلى والأرومات والمركبات الأسفلتية أقل في الجزء الجازوليني منها في البقايا.



الشكل(2-13). أحد نماذج أبراج التقطير

الجدول(2-4). تركيب النفط الخام ذو API °35

الحجم الجزيئي	النسبة المئوية حجماً
جازولين\ Gasoline(C_5-C_{10})	27
كيروسين\ Kerosine(C_{11}- C_{13})	13
وقود الديزل\ Diesel fuel(C_{14}- C_{18})	12
نفط الغاز الثقيل\ Heavy gas oil(C_{19}- C_{25})	10
زيت التشحيم\Lubricating oil(C_{26}- C_{40})	20
البقايا\Residuum (C>40)	18
المجموع	100
النوع الجزيئي	**النسبة المئوية وزناً**
بارافينات	25
نفتينات	50
أرومات	17
أسفلتينات	8
بقايا	100

تختلف قيم API و كثافة النفط باختلاف كل من أنواع وحجوم الجزيئات المكونة له، وبما أن عنصر الهيدروجين أخف من الكربون فإن كثافة النفط تتناقص، وقيم API تزداد بازدياد النسبة H/C في الجزيئات التي تحتوي نفس عدد ذرات الكربون، فعلى سبيل المثال تزداد قيم API وتتناقص قيم الكثافة اعتباراً من الجزيء البنزيني(C_6H_6)، إلى الهكسان الحلقي(C_6H_{12}) إلى الهكسان(C_6H_{14})(الجدول2-5)، بالتالي فإن النفوط ذات نسب البارافينات المرتفعة أخف من تلك ذات نسب الأرومات والأسفلتينات المرتفعة، والتي لها توزع مقاييس جزيئية متشابه؛ لكن على الرغم من صحة ما سبق فإن تأثير اختلاف الحجم الجزيئي على الكثافة أكبر من تأثير اختلاف نوعية

الجزيئات، فالنفوط ذات نسب الجازولين المرتفعة أخف من تلك ذات نسب البقايا المرتفعة، وذلك بغض النظر عن نوعية الجزيئات المسيطرة في كلٍ منهما.

الجدول(2–5). تغيرقيم API مع تغيرنوع الجزيء الهيدروكربوني

الصيغة	النسبة الذرية H/C	API ْ
C6H14	2.3	82
C6H12	2	50
C6H6	1	29

من الجدير ذكره أنه يمكن عن طريق التقطير تكسير النفط الخام إلى مركبات متنوعة، حيث يمكن تحويل هذه المركبات بشكل اختياري إلى منتجات جديدة، وتتم هذه العملية داخل مجموعة معقدة من الأنابيب والأوعية، و من خلال غرفة تحكم مؤتمتة بشكل دقيق جداً.

2– 4– 1– الجازولين:

يتكون الجازولين من مواد هيدروكربونية تتراوح قيم ذرات الكربون في جزيئاتها بشكلٍ رئيس بين C5 و C10. لم يعر هذا الجزء من تركيب النفط اهتماماً كبيراً حتى حلول زمن السيارات التي تحتاج إلى كميات كبيرة من وقود الجازولين، وأصبحت كمية الجازولين في النفط الخام(تتراوح بين 10 و40%) غير كافية لسد الحاجة العالمية منه، مما أدى إلى استخدام عمليات التكسير الحراري والبلمرة في تحويل الجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة والصغيرة على التتالي إلى جزيئات ذات مقاييس جازولينية(الشكل 2–14)، كما استخدم للحصول على كميات إضافية من الجازولين تقنيات إعادة صياغة شكل الجزيء، وكذلك تشكيل مركبات حلقية من البارافينات.

تعد إعادة صياغة شكل الجزيء الهيدروكربوني ذات أهمية خاصة لإنتاج مواد جازولينية ذات نسب أوكتان مرتفعة تمنع دقات المحركات، فقد اكتشف أن الايزوأوكتان يسبب أقل نسبة من ضربات(دقات) المحرك، بينما يسبب الهبتان أعلى نسبة من هذه الدقات، وعلى هذا الأساس ابتكر مقياس أعطي فيه للإيزوأوكتان، الذي يسبب الحد الأدنى من الدقات الرقم 100، بينما أعطي للهبتان الرقم صفر، وقد نسبت خاصية الدق في كل أنواع الوقود إلى المقياس هبتان–إيزوأوكتان، وقد تبين فيما بعد أن خاصية الدق تكون في حدها الأدنى في الجزيئات ذات الأشكال البنيوية المقاومة للأكسدة، حيث تتميز هذه الأشكال بأنها لا تتأكسد حتى تصبح درجة الحرارة عالية بما فيه الكفاية، وحيث يكون الاحتراق الكامل قد حدث، بينما تتأكسد السلاسل البارفينية النظامية الطويلة في درجات حرارة أقل، ويؤدي الاحتراق المتأخر إلى حدوث الضربات في المحرك.

$C_{30}H_{60}$

1– تكسير

↓

$$CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_6 + C_7H_8 + C_7H_{14} + C_8H_{18}$$

غازات (CH4 … C3H6) — جازولين (C7H8 … C8H18)

2– بلمرة:

$$C_3H_6 + C_4H_8 \longrightarrow C_7H_{14}$$

بروبيلين — بوتيلين — هبتين

$$C_7H_{14} + H_2 \longrightarrow C_7H_{16}$$

هبتان

3– ألكلة:

$$C_3H_6 + C_4H_{10} \longrightarrow C_7H_{16}$$

بروبيلين بوتان هبتان

4–

إعادة تشكيل:

أ– (**Dehydroisomerization**).

ب–**Dehydrocyclization**

الشكل(2–14). أمثلة على عمليات التقطير والبلمرة والمعالجة لإنتاج جزيئات هيدروكربونية مختلفة.

2– 4– 2– الكيروسين:

يتراوح عدد ذرات الكربون في جزيئات الجزء الكيروسيني بين 11 و 13، وتتراوح نسب المركبات الأروماتية فيه بين 10 و 40%. كان هذا النوع من مركبات البترول يستخدم بكثرة في الإضاءة، قبل أن تحتل المصابيح الكهربائية مكانه، لكن تناقص حاجته للاستخدام، والذي ترافق مع تزايد الطلب على الجازولين أدى إلى استخدامه في

التكسير الحراري للحصول على الجازولين، ثم أدى ازدياد الحاجة للكيروسين لاستخدامه في محركات الديزل ووقود الطائرات إلى عكس هذه العملية.

2– 4– 3– نفط الغاز (Gas oil):

يستخدم نفط الغاز(C14- C18) في وقود الديزل ووقود الطائرات. إن محرك الديزل هو محرك احتراق ضغطي لأن الهواء الحار المضغوط يحرق الوقود، وعلى العكس من محرك الجازولين فإن الوقود الأفضل لمحرك الديزل هو المواد الهيدروكربونية التي تحتوي على نسب عالية من السلاسل البارافينية، ويعد الهكساديكان(C16H34) الوقود النموذجي لمحركات الديزل، تماماً كما هو الحال للإيزوأوكتان بالنسبة لمحركات الجازولين.

2– 4– 4– زيوت التشحيم (Lubricating oil):

تتراوح الجزيئات الهيدروكربونية في زيوت التشحيم العادية بشكلٍ رئيس بين حوالي C26 و C40، لكنها يمكن أن تنخفض حتى C20 وترتفع حتى C50. إن إحدى أهم الصفات في زيوت التشحيم هي تغير لزوجتها مع الحرارة، التي تقاس من خلال معامل اللزوجة VI، وهو يمثل بسلسلة من الأرقام تتراوح بين الصفر والمائة، و تشير إلى أن الزيوت لا تميل لتصبح لزجة في الحرارة المنخفضة ولا لأن تترقق في الحرارة المرتفعة. إن زيوت التشحيم المكونة بشكلٍ رئيس من بارافينات نظامية ذات سلاسل طويلة تحتوي على مركبات لها معامل لزوجة حوالي 100، بينما تنخفض قيم VI في زيوت التشحيم ذات نسب النفتينات المرتفعة إلى حوالي 40، ويمكن أن تنخفض مع ازدياد نسب النفتينات والأرومات إلى حوالي الصفر.

الفصل الثالث

تحولات المادة العضوية، وتشكل المواد الهيدروكربونية البترولية

3–1 مقدمة:

تعتمد النظرية العضوية لأصل النفط على أن التراكمات الهيدروكربونية النفطية قد تشكلت من تراكم المواد الهيدروكربونية النفطية، التي كانت موجودة أصلاً في الكائنات الحية، بالإضافة إلى المواد الهيدروكربونية المتشكلة من فعل التسخين، الذي تتعرض له المادة العضوية، التي كانت تشكل مركبات بيولوجية في الكائنات الحية الحيوانية، والنباتية.

لا بد من أجل فهم آلية تكون المواد الهيدروكربونية من المواد العضوية الأصلية من دراسة، وفهم الموضوعات التالية:

1–المكونات الرئيسة للمادة العضوية.

2–العوامل المؤثرة في غنى الرسوبيات بالمواد العضوية، وبيئات، وأوساط الترسيب المناسبة لتشكل النوعيات المناسبة من المواد العضوية لتشكل المواد الهيدروكربونية.

3–الكيروجين.

4–التحولات التي تتعرض لها المواد العضوية، اعتباراً من لحظة ترسبها، مروراً بعمليات طمرها في الرسوبيات، وتعرضها للحرارة المتصاعدة.

3–2 المكونات الرئيسة للمادة العضوية الحية:

تتشكل كل الأشياء الحية لحسن الحظ من عددٍ محدودٍ، وبسيطٍ من الوحدات البنائية الجزيئية (Molecular building blocks)، التي لم تتغير كثيراً خلال الزمن الجيولوجي، وتحتوي البنيات المتشكلة من هذه الوحدات على كمياتٍ متنوعة بشكلٍ كبيرٍ من نسب الكربون، والهيدروجين إلى الأكسيجين، والنيتروجين، والكبريت، وبالتالي فإنه

على الرغم من أنه يمكن لأية مادة عضوية من الناحية النظرية أن تشارك في تشكيل النفط، فإن نسبة المشاركة تختلف من مادةٍ لأخرى، فهناك مركبات عضوية يمكن اعتبارها الأسلاف الرئيسة للبترول، بينما تشكل المواد العضوية الأخرى الكتلة الأساسية للمادة العضوية المتبقية في الصخور الرسوبية.

تشكل المركبات التالية الوحدات البنائية الرئيسة للحياة، وهي:

1- الكربوهيدرات Carbohydrates :

هي عبارة عن وحدة بنائية جزيئية، صيغتها العامة $C(H_2O)_n$ ، حيث $4 \leq n$، وهي تتضمن السكر، والنشاء، والسيللولوز، التي تعد جميعها ضرورية لاستمرار الحياة، في كل من النباتات، والحيوانات.

2- البروتينات Proteins:

وهي عبارة عن بوليمرات من الحموض الأمينية، التي يحتوي كل منها في بنيته الجزيئية على الجذر ألأميني NH_2، والمجموعة الحمضية $(COOH)$، وهي تشكل أكثر من 50% من الوزن الجاف للحيوانات، وتعد أكثر المركبات الحاوية على النيتروجين في العضويات الحية.

3- الليغنين Lignin:

يعد اللغنين السلف الرئيس للفحوم الهيومية(Humic coal)، وهو يوجد فقط في أوعية النباتات الأرضية (اليابسة)، ويغيب عن العضويات البحرية.

4- الليبيدات Lipids:

تعد الليبيدات الأسلاف الرئيسة للتراكمات الهيدروكربونية المعروفة في العالم، وهي مواد بيولوجية لا تنحل في الماء، لكنها تنحل في المذيبات العضوية، كالكلوروفورم$CHCl_3$ ،

والايثر $C_2H_5OC_2H_5$، والبنزن C_6H_6 (Benzene)، وغيرها، وقد أتت كلمة Lipid من الإغريقية، وهي تعني Fat أي الدهن، أو الدسم.

إن أكثر أنواع الليبيدات شيوعاً هي الدهون الحيوانية، أو الزيوت النباتية، وهي تتكون من اتحاد الحموض الدسمة، والغلسيرول، ويعد حمض النخيل $C_{15}H_{31}COOH$، وحمض الأوليك$C_{17}H_{33}COOH$ أكثر أنواع الحموض الدسمة النباتية والحيوانيةشيوعاً، وعندما يتعرض الكائن الحي للإجهاد، فإن نسبة المواد الدسمة في جسمه تميل للارتفاع، لكونها تشكل مصدراً للطاقة، بالإضافة إلى أن هذه المواد تساعد المتعضية على عزل جسمها، وفي التحكم في عملية طفو الحيوانات المائية.

تحتوي الليبيدات على الشموع(Waxes) النباتية، والحيوانية، والراتنجات، والستيرول(Sterol)، الذي أتت تسميته من الإغريقية: Steros وتعني صلب، و Ol وتعني كحول Alcohol، وهي بالتالي تعني الكحول الصلبة، ويعد الكوليسترول أكثر أنواع هذه الكحول شهرةً، والستيرولات واسعة الانتشار في الطبيعة، وتستخدم منتجات انقسامها بشكل واسع في ربط، ومضاهاة النفوط الخام. وتتضمن الليبيدات الزيوت الأولية في النباتات، والخضاب، والصبغيات الحيوانية، والنباتية، التي يحتوي العديد منها على نسبٍ متنوعة من المواد الهيدروكربونية الطبيعية.

يمكننا أن نلاحظ من خلال الجدول(3-1)، الذي يمثل التركيب العنصري الوسطي لكلٍ من الكربوهيدرات، واللغنين، والبروتينات، والليبيدات، والبترول، أنه يمكن لليبيد أن يتحول إلى نفط من خلال خسارة كمية قليلة من الأكسيجين، بينما نحتاج إلى حذف كمية كبيرة من الأكسيجين، إذا أردنا أن نحول الكربوهيدرات، أو اللغنين إلى مواد هيدروكربونية، ونحتاج إلى حذف كمية هامة من الأكسيجين، والنيتروجين من البروتينات إذا أردنا أن نحولها هي أيضاً إلى مواد هيدروكربونية، وبالتالي فإنه إذا ما تعرضت كمياتٍ

متساوية من هذه الأنواع الأربعة إلى تأثير تفاعلات تفكك دياجينيزية متماثلة في بيئات مختزلة، فإن كمية المواد الهيدروكربونية المنتجة من الليبيدات ستكون أكبر من بقية المواد.

يمكن أن تصل نسبة الليبيدات في بعض الأبواغ إلى أكثر من 50% (وزناً)، وفي بعض البلانكتونات الحيوانية إلى أكثر من 18%، كما يمكن أن تصل في بعض البلانكتونات النباتية إلى أكثر من 11%، وتقدر النسبة الوسطية لها في الدياتوما بحوالي 8%.

تعد الليبيدات أكثر مقاومةً للتفكك في البيئات المرجعة من البروتينات، والكربوهيدرات، كما تعد المواد الهيدروكربونية أكثر أجزاء الليبيدات مقاومةً، وهو ما يبرر وجود أكثر من 1% من المواد الهيدروكربونية الأولية (Proto-hydrocarbon) عادةً في المادة العضوية المحفوظة في الصخر الأم .

الجدول(3–1). التركيب العنصر الوسطي لكلٍ من الكربوهيدرات،

اللغنين، البروتينات، الليبيدات، والبترول (% وزناً).

اسم المادة	C	H	S	N	O
الكربوهيدرات	٤٤	٦			٥٠
اللغنين	٦٣	٥	٠,١	٠,٣	٣١,٦
البروتينات	٥٣	٧	١	١٧	٢٢
الليبيدات	٧٦	١٢			١٢
البترول	٨٥	١٣	١	٠,٥	٠,٥

3-3-العوامل المؤثرة في غنى الرسوبيات بالمواد العضوية:

يتحكم بكل من نوعية المواد العضوية التي تشارك في تشكيل الرسوبيات ونسبتها، كلٍ من العوامل التالية: 1- الإنتاجية. 2- الحفظ. 3- التخفيف(Dilution)

3-3-1-الإنتاجية:

تأتي معظم المواد العضوية في المحيطات، والبحار من الكائنات التي تعيش فيها، وهو ما يبرر وجود الكمية الأكبر من المواد العضوية في رسوبيات المناطق البحرية ذات الإنتاجية العالية، أي في الرسوبيات التي تقع مباشرة تحت المياه المنتجة. تتأثر هذه الإنتاجية بدورها بعددٍ من العوامل،وذلك كتوفر المواد الغذائية(كالفوسفات، والنترات، والسيليس)، وشدة الضوء، والحرارة المناسبة، والتركيب الكيميائي للمياه..الخ.

يمكن لكل عامل من العوامل المذكورة أعلاه أن يتأثر بعوامل أخرى، فعلى سبيل المثال تتأثر وفرة الغذاء بكل من نموذج حركة المياه، وبالحركات البانية للجبال، وبالتعرية، والبركنة، والمناخات القديمة، ودورة التفكك العضوي..الخ.

يعد توفر الغذاء العامل الحاسم في الإنتاجية، فتتميز البيئات البحرية الضحلة على سبيل المثال بإنتاج عضوي أكثر بكثير بالمقارنة مع بيئات الأماكن العميقة من البحر المفتوح ، وذلك لأن البيئات البحرية الضحلة تتميز بوجود الدورة المحلية للمواد الغذائية الناتجة من تفكك المواد العضوية، وبإمكانية تزودها بمواد غذائية جديدة من المياه الآتية من اليابسة.

يميل جسم المياه عادةً لتشكيل تطبقاً رأسياً وفقاً للكثافة، لذلك لا يتم استخدام المواد الغذائية المحلولة في الطبقات المائية الأعمق من المنطقة الضوئية(Photic zone)، حيث لا يمكنها الانتقال نحو الأعلى إلى المنطقة الضوئية إلا في ظروف محددة، ويمكن

لهذه المواد أن تنتقل نحو المنطقة المذكورة فقط في الأماكن التي تحدث فيها التيارات الصاعدة، لذلك يكون لنموذج دوران المياه في البيئات البحرية غير المحصورة نسبياً أهمية خاصة في تزويد الوسط بالمواد الغذائية، والتحكم بالإنتاجية

على الرغم من التطبق الكثافي المذكور أعلاه للأجسام المائية، فإنه توجد ميول عامة للحركة الأفقية لكل طبقة مائية رقيقة عندما تسمح الظروف بذلك، وتحدث التيارات الصاعدة في الأماكن التي تحدث فيها حركة عامة للطبقات المائية السطحية فاسحةً المجال للمياه الأعمق للصعود وأخذ مكانها، وإذا ما كانت هذه المياه الآتية من الأعماق غنية بالمواد الغذائية فستؤدي إلى إنتاجية عضوية عالية، وإلى تنشيط عملية التركيب الضوئي في مكان صعود المياه.

يوجد في العالم الحالي بعض الأماكن التي تحدث فيها وبشكل فصلي تيارات صاعدة بشكل كثيف، وذلك كما في سواحل غرب كاليفورنيا، والبيرو، وناميبيا، وشمال غرب أفريقيا، وفي منطقة القرن الأفريقي في المحيط الهندي، لذلك فإن هذه المياه تتميز بإنتاجية عضوية مرتفعة في زمن حدوث هذه التيارات.

من الجدير ذكره أنه تم تطوير نماذج نظرية للتنبؤ بالتيارات المائية الصاعدة في البحار القديمة(وبالتالي التنبؤ بالإنتاجية العضوية)، وقد اعتمد في بناء هذه النماذج على المعطيات عن كلٍ من: ترتيب القارات، توزع اليابسة والبحار، نماذج الرياح والحركات المائية، والمناخات القديمة،وتختبر دقة النموذج المعطى عادةً من خلال مقارنة توزع التيارات الصاعدة المتنبأ بوجودها مع السحن الصخرية المعروفة بترافقها مع هذه السحن. يبين الشكل(3-2) على سبيل المثال، توزع التيارات الهوائية، والمائية الصاعدة في صيف المناطق الشمالية في فترة المايستريختيان.

توجد بعض المشاكل التي يمكن أن تترافق مع بناء نماذج المناطق ذات الإنتاجية العالية على مستوى العمر الجيولوجي، من أول هذه المشاكل هو حقيقة أنه ليس لعامل الإنتاجية نفس أهمية عامل الحفظ، فهناك الكثير من السحن الغنية بالمادة العضوية التي نتجت عن الحفظ الجيد أكثر من أن تكون قد نتجت من الإنتاجية العالية.أما المشكلة الثانية فإنها تتمثل بمحدودية دقة إعادة بناء مواقع القارات والمناخات القديمة، وكل العوامل الأخرى التي تؤثر على وجود التيارات الصاعدة.



الشكل(3-2). أحد نماذج حركة الغلاف الجوي، والتيارات المائية الصاعدة أثناء عمر المايستريختيان(المرجع).

3-3-2-الحفظ:

يعد كل من تركيز وطبيعة الوسائط المؤكسدة، ومعدل التراكم الرسوبي (سرعة الطمر) من أهم العوامل التي تؤثر على حفظ وتفكك المواد العضوية في الرسوبيات، وذلك مع الأخذ بعين الاعتبار أن سرعة تفكك المواد العضوية تتأثر أيضاً بنوعية هذه المواد.

تتأثر كمية المواد العضوية التي يمكن أن تشارك في الرسوبيات بشكل رئيس بظروف الأكسدة- إرجاع السائدة في بيئة الترسيب، فالمادة العضوية غير ثابتة في الظروف المؤكسدة، لكنها يمكن أن تحفظ بشكلٍ جيد عندما يكون الوسط مرجعاً، ويمكن الاستدلال على الظروف المؤكسدة من خلال نوعية المركبات غير العضوية الموجودة، فيدل وجود أكاسيد الحديد على سبيل المثال على أوساطٍ مؤكسدة ضعيفة القدرة على حفظ المواد العضوية.

يتحول الوسط تحت سطح الرسوبيات بسرعة إلى وسطٍ مرجعٍ، حيث لا تستطيع الميكروبات الهوائية أن تستمر لفترةٍ طويلة في أكسدة المواد العضوية، وتخريبها، ليبدأ بعد ذلك تخريب المواد العضوية بواسطة البكتريا غير الهوائية، التي تعتمد على استخدام الأكسيجين الذي يمكن توفيره من السولفات، غير أن دور هذه البكتريا يتناقص بسرعةٍ أيضاً مع تزايد عمق طمر الرسوبيات، لذلك فإنه كلما كان الطمر أسرع كلما ازدادت إمكانية الحفظ.

يمكن أن نلاحظ من الشكل(3-3) أن المحتوى الكلي للكربون العضوي (T.O.C)في الرسوبيات يزداد بشكلٍ واضحٍ من الوسط المؤكسد نحو الوسط المرجع، ويترافق هذا الازدياد عادةً بارتفاع النسبة $\frac{H}{C}$ في المادة العضوية، وبالتالي ارتفاع القدرة الكامنة لهذه المادة على إنتاج المواد الهيدروكربونية.

مفترسات قاعية

مؤكسج

ديدان

باكتريا

تحت مؤكسج

كائنات حفارة

الرسوبيات	غير مؤكسج ترققات، لا عكر حيوي	حفر مجهرية وجهرية	خشنة- عكر حيوي
TOC%	3-20	1-3	0.05-1
H/C of OM	1.6	1.2	0.8
الكيروجين	I-II	II-III	III-IV

الشكل(3-3)تأثير البيئات المائية القاعية البحرية، والبحيرية، ومحتوى الأكسيجين على محتوى الكربون العضوي والنسبة $\frac{H}{C}$ في الرسوبيات.

3-3-2-1-البيئات المؤكسجة، وغير المؤكسجة:

إن معظم عمليات الأكسدة التي تحدث في العامود المائي، والترب، والرسوبيات هي في الحقيقة بيولوجية، وبما أن معظم عمليات الأكسدة البيولوجية تتطلب الأكسيجين، فإن أسهل طريق لتجنب هذه العملية هي التخفيض من نسبة تزويد الوسط بالأكسيجين. إن كل الكائنات الحية الكبيرة بحاجة إلى الأكسيجين لتستمر بالحياة، على الرغم من أن بعض الأنواع يمكن أن يتحمل الحياة في الأوساط التي تنخفض فيها نسبة الأكسيجين إلى 0.5% ميلي لتر/ لتر (بالمقارنة مع 6 ميلي لتر\لتر في المياه السطحية)، لذلك تصبح نسبة الكائنات الحية في المياه التي تحتوي على الأكسيجين أقل من النسبة المذكورة(0.5%) ضئيلة جداً، وعندما تقل نسبة الأكسيجين المذاب في المياه عن 0.2%mL/L تبقى عملياً فقط الكائنات اللاهوائية التي تستخدم في عملياتها الأيضية مواد أخرى عوضاً عن الأكسيجين الحر كأيونات السولفات، والنيترات.

تدعى المنطقة التي تتميز بنسبة مرتفعة من الأكسيجين الحر المذاب في المياه بالمنطقة المؤكسجة(أو المجال المؤكسج)، وندعو المجال المائي الذي تقل فيه نسبة الأكسيجين الحر عن 0.2% ميلي لتر/ لتر بالمجال غير المؤكسج، والمجال الذي يتراوح فيه الأكسيجين بين 0.2 و 0.5% ميلي لتر/ لتر بالمجال تحت المؤكسج.

3-3-2-1-1- بعض المؤشرات الهامة على الأوساط غير المؤكسجة:

إن التطبيقات العملية لتمييز المجالات غير المؤكسجة شديدة الأهمية للاستكشاف البترولي، فمعظم بترول العالم قد تشكل في طبقات صخرية مولدة كانت قد ترسبت في أوساط غير مؤكسجة، وبالتالي فإنه من المفيد لنا أن نتعرف على أماكن تواجد هذه الأوساط عبر التاريخ الجيولوجي، وأن نفهم تحت أية ظروف يمكن لهذه الأوساط أن تتطور.

1-تحتوي الرسوبيات غير المؤكسجة عادة على نسب مرتفعة من الكربون العضوي(TOC) الذي يزيد غالباً عن 2% ودائماً عن 1%. كما أنه يمكن للرسوبيات المؤكسجة أن تحتوي أحياناً على نسبٍ مرتفعة من المادة العضوية وخاصةً الآتية من الغابات، لذلك فإن النسبة TOC يجب أن تؤخذ بحذر كمؤشر على الأوساط غير المؤكسجة، غير أن وجود نسبة مرتفعة من المادة العضوية بحرية المنشأ، وغير المفككة يمكن أن يعد مؤشراً قوياً على الأوساط غير المؤكسجة.

2- تتميز رسوبيات الأوساط غير المؤكسجة عند ترسبها بألوان رمادية قاتمة إلى سوداء ، وهي تزداد قتامةً كلما نقصت نسبة الأكسيجين، لكنه وعلى الرغم من هذه الحقيقة فإنه لا يمكن الاعتماد على اللون في وصف الوسط بأنه غير مؤكسج، وذلك بسبب وجود كثيرٍ من الصخور السوداء الفقيرة بالمواد العضوية، التي يمكن أن تكون قد ترسبت في أوساط مؤكسجة أو تحت مؤكسجة، لذلك يمكن استخدام اللون كمؤشر سلبي فقط،

أي أن الألوان الفاتحة للصخور تشير إلى فقر هذه الصخور بالمواد العضوية، لكنه من غير المؤكد أن تشكّل الألوان القاتمة دليلاً قاطعاً على غناها بهذه المواد أو على وسط فقير بالأكسيجين.

3- وجود البيريت، لكن هذا الوجود يعد أيضاً دليلاً مخادعاً، فعلى الرغم من أن البيريت يتشكل في الظروف غير المؤكسجة، وأن وجوده يدل على ارجاع السولفات، فإنه لا توجد ضمانة أكيدة بأن هذه العملية قد تمت في قاع البحر وليس لاحقاً بعد الطمر.

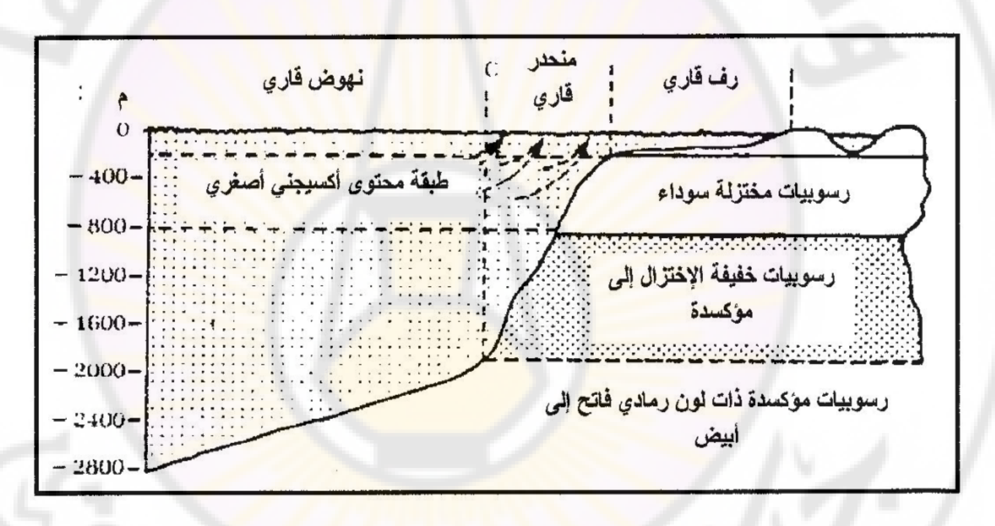
4- تظهر الرسوبيات المترسبة في الأوساط غير المؤكسجة على شكل طبيقات رقيقة بسماكات ميليمتر أو أقل، وهي تدل على غياب ظاهرة الكائنات الحفارة، وبالتالي على نسبة أكسيجين أقل من 0.2% ml/l ، وبالعكس فإن وجود العكر العضوي يشير إلى أن مياه القاع مؤكسجة أو تحت مؤكسجة. لكنه يمكن أيضاً لظاهرة وجود الطبيقات الرقيقة أن تلاحظ في بعض الصخور ناعمة الحبيبات والفقيرة بالمادة العضوية.

3-3-2-1-2-الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري:

إن الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري هي عبارة عن طبقة مائية تتميز بمحتوى أكسيجيني أقل من كل من المياه الواقعة فوقها و تحتها. تتشكل هذه الطبقة عندما يزيد معدل استهلاك الأكسيجين فيها عن معدل الأكسيجين الذي يصلها. يتم استهلاك الأكسيجين على تفكيك المواد العضوية المنغمسة من الأعلى. تبدأ الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني المنخفض عادةً مباشرةً تحت المنطقة الضوئية، حيث لا يمكن للتركيب الضوئي، والعكر(التيارات) أن يزود الوسط بالأكسيجين. يزداد محتوى الأكسيجين من جديد تحت الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري(OML)، وذلك بسبب انخفاض معدل استهلاك الأكسيجين لأن معظم المواد العضوية يكون قد تفكك ضمن وفوق الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري.

على الرغم من أن الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري توجد عملياً في أي مكانٍ في المحيطات إلا أن مساحة وسماكة هذه الطبقة تزدادان في الأماكن ذات الإنتاجية المرتفعة والأقل تأثراً بالتيارات.

تترسب المواد في ظروف مرجعة في أي مكان تتشكل فيه الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري، وبالتالي فإن أية مواد عضوية تصل إلى هذا المكان سيكون نصيبها كبيراً بالنجاة من عمليات الأكسدة.



الشكل(3–4). موقع الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني ألأصغري بالعلاقة مع المياه السطحية وسطح تماس الماء– رسوبيات.

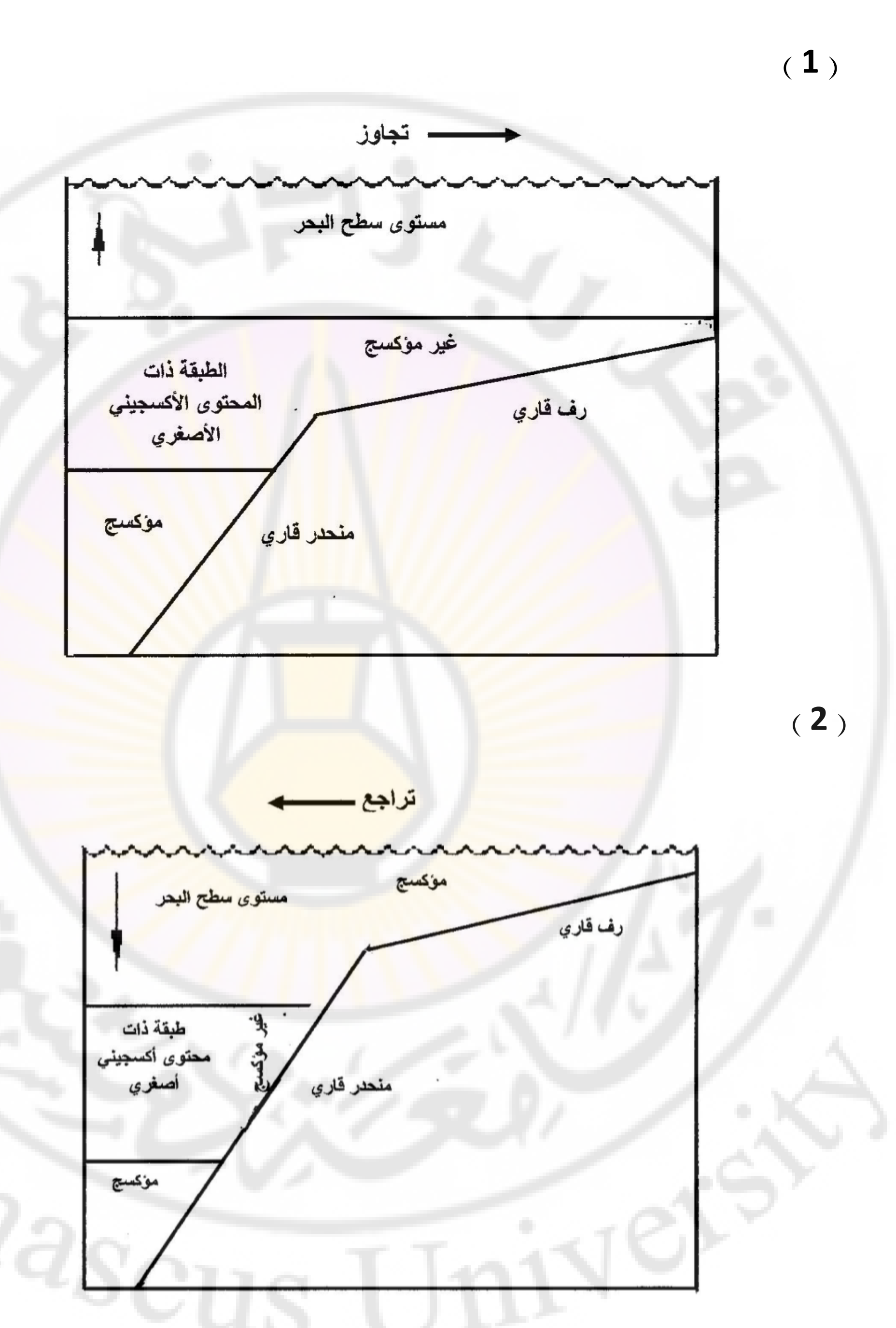
3–3–2–1–3–تأثير التجاوز والانسحاب البحريين:

يؤدي هبوط مستوى مياه البحر إلى إنقاص مساحة قاع البحر الملامس للطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري، التي تميل في هذه الحالة لتنحصر في جزء من المنحدر القاري(الشكل3– 5)، بينما تميل الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري في حالة التجاوز لتمتد فوق جزء من الرف القاري(الشكل3–5)، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في

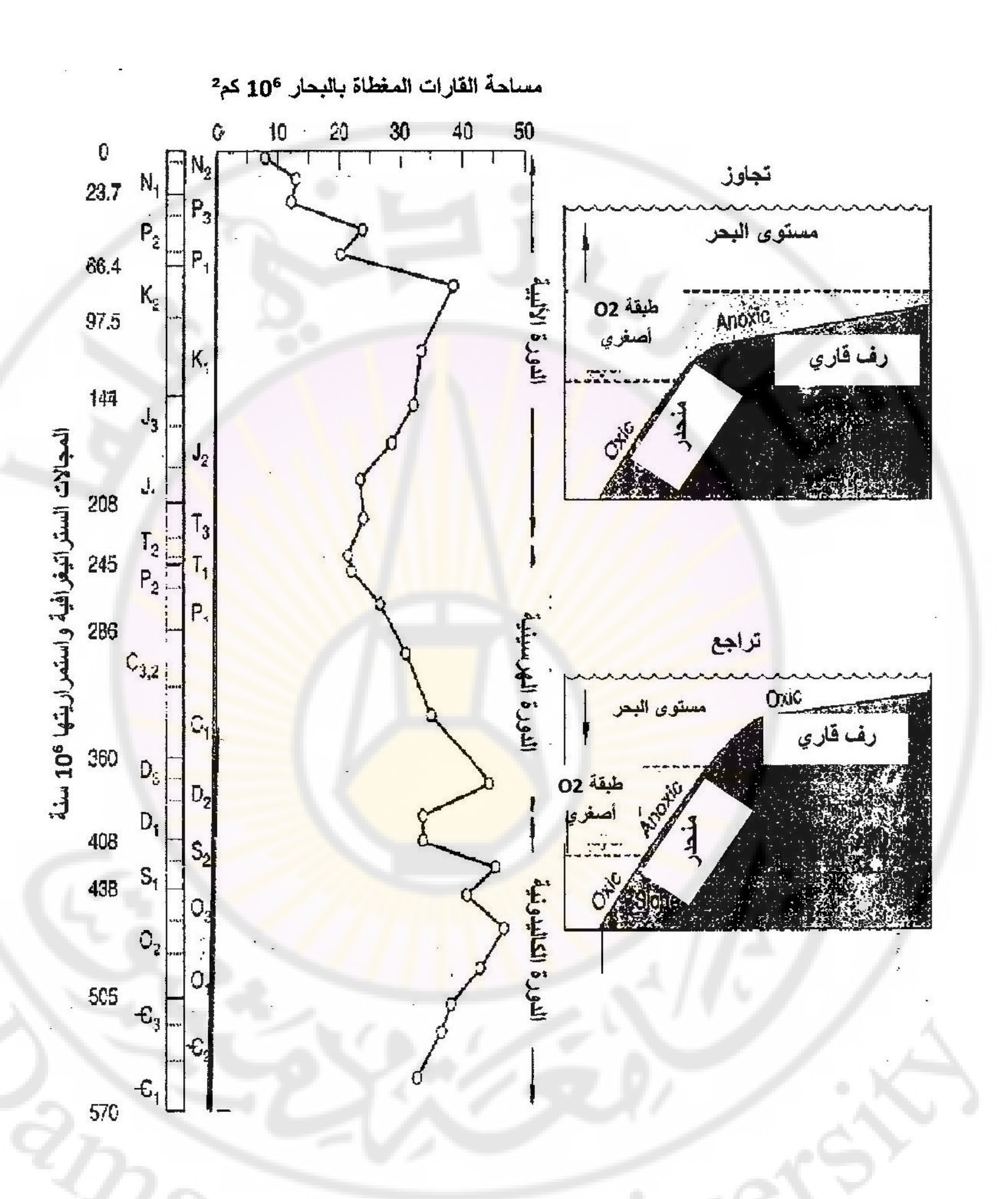
مساحة المنطقة غير المؤكسجة، وبالتالي يزداد حجم الصخور المولدة التي تحتوي على نسبة عالية من الكربون العضوي. أي أن دورات التجاوز تعطي مقداراً من الصخور المصدرية أكبر بكثير مما يحدث أثناء التراجع، لذلك فإن حدوث التجاوزات البحرية الكبيرة في بعض الأزمنة الجيولوجية قد أدى إلى تميزها بانتشار واسع للصخور المصدرية، وذلك كما هو الحال بالنسبة لزمن الجوراسي- الكريتاسي الذي يعتقد بأن أكثر من نصف النفط المكتشف عالمياً قد تولد في صخور هذا الزمن، وهذا يعود إلى التجاوز البحري الذي يعد الأكبر في التاريخ الجيولوجي الذي استمر منذ بداية الجوراسي وحتى نهاية الكريتاسي، فعلى سبيل المثال تنسب إلى هذا الزمن معظم الصخور الأم المعروفة في كلٍ من بحر الشمال، والشرق الأوسط، وغرب سيبيريا، وشرق فنزويلا، ومعظم أمريكا الوسطى.

لقد حدث تجاوز بحري كبير في زمن الكامبري، لكن الحياة البحرية لم تكن في هذا الزمن قد وصلت إلى مستوى إنتاج مناسب لتتشكل صخور مصدرية، بينما يعد التجاوز الذي حدث في الأوردوفيشي، هو أول تجاوز هام من هذه الناحية، وقد نتج عنه انتشار واسع لصخور الشيل السوداء، التي تعد مصدراً لكثير من النفط في أمريكا الشمالية. حدث بعد تجاوز الأوردوفيشي تجاوز بحري آخر هام في الديفوني المتأخر، نتج عنه تشكل صخور أم ضخمة في كلٍ من حوض الأورال- ألاسكا، وغرب كندا، وشمال أفريقيا، لكن أضخم التجاوزات هو ذلك الذي تكلمنا عنه في الأعلى، والذي بدأ في الجوراسي واستمر حتى نهاية الكريتاسي. (الشكل 3-6).

(**1**)



الشكل(3-5). مخططان توضيحيان يبينان تأثير كل من التجاوز (1)، والتراجع(2) البحريان على زيادة ونقصان مساحة المنطقة غير المؤكسجة.

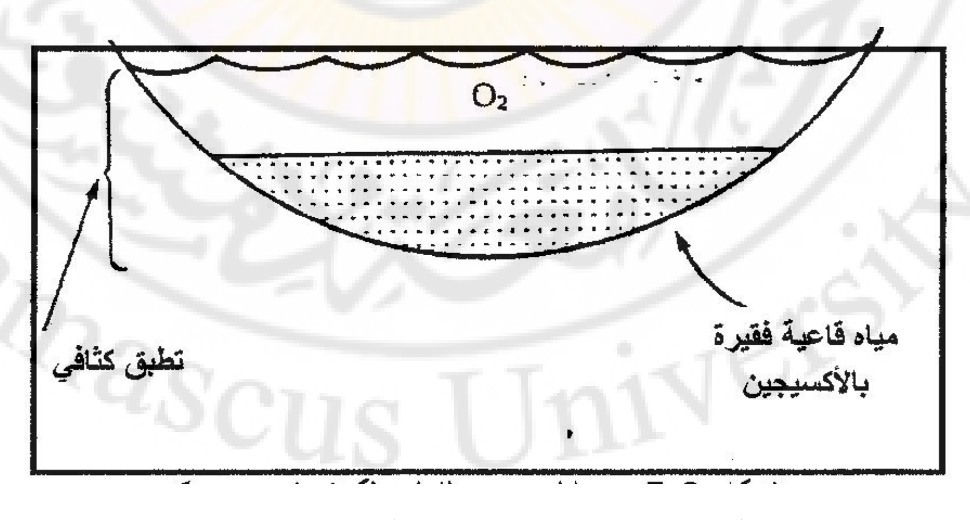


الشكل(**3–6**).تجاوز وتراجع البحار على القارات ومنها خلال زمن الفانيروزوي. (المرجع).

3-3-2-1-3-الأحواض الراكدة:

يندر في الحقيقة أن نصادف أحواضاً مائية راكدة تماماً، فدوران المياه أو تبادل أماكنها يحدث تقريباً في كل مكان، ولكن إذا كان لدينا جسم مائي معزول وعميق بما فيه الكفاية، وكان المناخ استوائياً أو شبه استوائي، فسيظهر التطبق الكثافي الدائم كنتيجة لاختلاف الحرارة والملوحة في العامود المائي(الشكل3-7). ولتجنب اختلاط المياه أثناء العواصف فإنه لابد أن يزيد عمق الحوض عن 200م، وكذلك نكون بحاجة إلى مناخ دافئ لتجنب انقلاب وضع المياه بدورات ذوبان الجليد. تبقى المياه الأكثر كثافةً وبرودةً في القاع وينتهي الأمر إلى عدم حدوث أي تبادل بين الطبقات المائية، وبالتالي عدم تزويد مياه القاع من جديد بالأكسيجين، لذلك فإنه ما أن يتم استهلاك الأكسيجين الأولي بأكسدة المواد العضوية حتى تصبح طبقة المياه والرسوبيات تحتها غير مؤكسجة.

من النادر أن تعزل الأحواض البحرية بشكلٍ كافٍ لتتناسب مع نموذج الحوض الراكد، ولكن البيئات البحيرية كثيراً ما تحقق هذا الشرط(يعتقد أن تشكيلة الوادي الأخضر الشهيرة قد ترسبت في حوض من هذا النوع

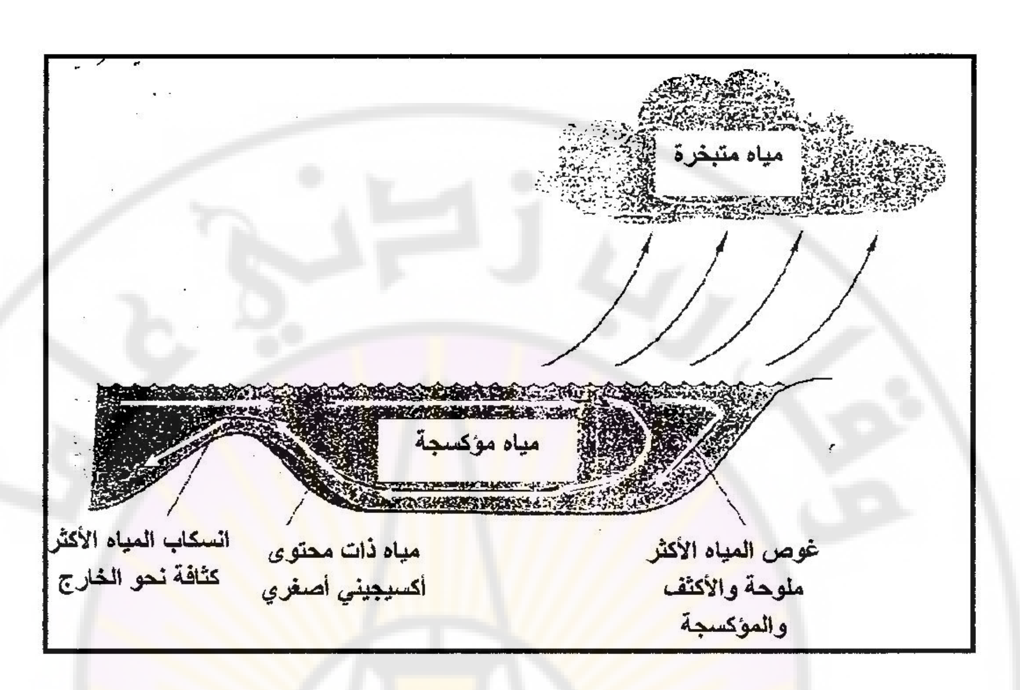


الشكل(3-7).مخطط توضيحي للتطبق الكثافي في حوض راكد.

3-3-2-1-4-الأحواض ذات الحركة المقيدة:

إن الحالات التي تكون فيها الحركة مقيدة أكثر بكثير من حالات الأحواض الراكدة، كما أن نماذج حركات المياه في الأحواض، وكذلك طبيعة تضاريس قاعها، هي التي تتحكم بإمكانية الاختلاط الرأسي للمياه فيها.

تتكون المادة العضوية في جميع البيئات المائية عن طريق تثبيت الكربون بواسطة عمليات التركيب الضوئي، التي تحدث في المنطقة المضيئة(Photic-zone)، وهذا يساهم في ارتفاع محتوى الأكسيجين في المياه القريبة من السطح، وذلك باعتباره منتجاً جانبياً(By-product) في عمليات التركيب الضوئي للنباتات الخضراء. أما تحت المنطقة المضيئة فإنه يحصل استهلاك لهذا الأكسيجين، وذلك عن طريق تنفس الكائنات، وعن طريق التفكك البيوكيميائي للمواد العضوية المتشكلة في الطبقة المائية العليا. وإذا لم يكن هناك تعويضاً للأكسيجين المستهلك فإنه يمكن لهذه العملية أن تؤدي إلى تحول كل المياه في العالم الواقعة تحت المنطقة الضوئية إلى مياه غير مؤكسجة(Anoxic)، لكن هذه المياه يتم تجديدها بمياه مؤكسجة في معظم بحار وبحيرات العالم، بحيث لا تزيد نسبة الأكسيجين المستهلك عن نسبة الأكسيجين المنقول بالمياه المؤكسجة. يبين(الشكل3-8) نموذجاً من الأحواض التي يتم فيها تغير مياه القاع بشكل دائم، حيث يؤدي تبخر المياه السطحية في المناخ الدافئ إلى تشكل طبقات ملحية أكثر ملوحةً وكثافةً تغوص نحو القاع ثم تتدفق منه إلى المحيط على شكل تيارات مائية عميقة(أو تحت سطحية)، وبما أن هذه المياه آتية أصلاً من المنطقة الضوئية فهي مياه مؤكسجة بشكلٍ جيد، وهذه الحركة الرأسية للمياه تعوّض المياه السطحية القادمة من السطح إلى الحوض. يعد كل من البحر الأبيض المتوسط، والبحر الأحمر مثالين على هذا النموذج في الزمن الحالي.

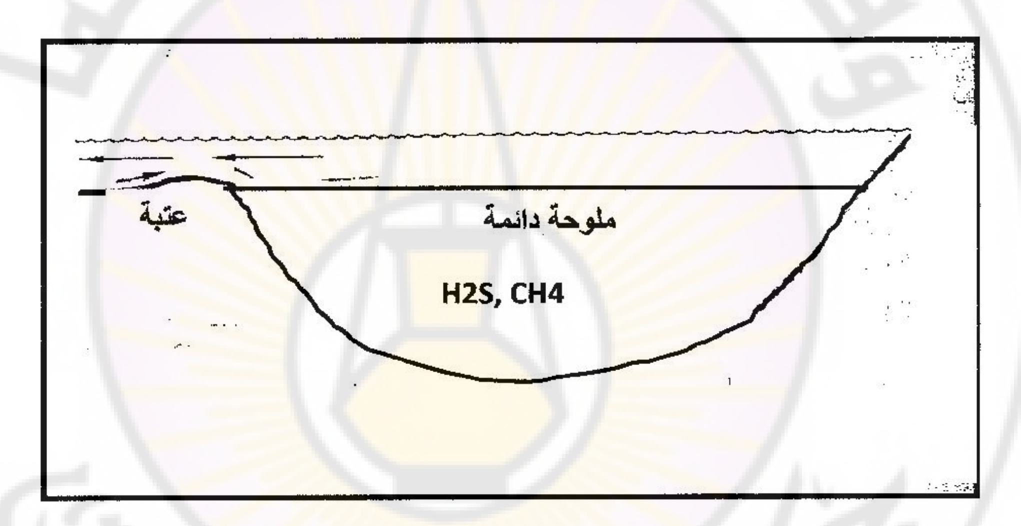


الشكل(3–8). حوض مؤكسج حيث يؤدي تبدل المياه إلى تزويد القاع بالأكسيجين

(كما هو الحال بالنسبة للبحر الأبيض المتوسط والبحر الأحمر).

يمكن لعمليات تفكك المواد العضوية التي تستهلك الأكسيجين أن تمتد اعتباراً من أسفل المنطقة المؤكسجة، وحتى القاع، وإن وجود أي نقص أو أية قيود في توريد المياه المؤكسجة ستؤدي إلى تغيرٍ سريع من ظروف مؤكسجة إلى غير مؤكسجة. على سبيل المثال يعتقد أن البحر الأسود كان منذ حوالي عشرة آلاف سنة مضت عبارة عن بحيرة مائية عذبة ومؤكسجة حتى القاع، بينما هي اليوم تحتوي على 2000م(اعتباراً من القاع) من المياه الغنية بكبريت الهيدروجين، التي ما زال أعلى هذه الطبقة المائية في ارتفاع مستمر. تشير الدراسات إلى أن مياه هذا البحر كانت عذبة خلال المرحلة الجليدية الرابعة المعروفة في البليستوسين في أوروبا(The Wurm glacial stage) وذلك بسبب تدفق المياه النهرية العذبة إليه من الشمال، ووجود عتبة في الجنوب تحميه من غزو مياه البحر، لكن ذوبان الجليد عند انتهاء هذه المرحلة الجليدية قد أدى إلى ارتفاع مياه

البحر وغزو مياهه من العتبة الجنوبية(الشكل3-9)، وتشكيل طبقة مائية قاعية ذات كثافة مرتفعة لدرجة لا تمكنها من الامتزاج بالمياه النهرية الآتية من الشمال، والتي بقيت تسيل نحو البحر، وهو ما أدى مع الزمن إلى زيادة معدل استهلاك الأكسيجين عن التزويد به. وقد بين Emery و Hunt(Emery and Hunt,1974) أن قيم الكربون العضوي تزيد عن 18% في رسوبيات الطبقة المائية غير المؤكسجة في البحر الأسود بينما لا تتجاوز 2% في الرسوبيات المؤكسجة.



الشكل(3-9). حوض غير مؤكسج، ذو مياه قاعية راكدة، متطبقة، وغنية بكبريت الهيدروجين، وذلك بسبب نقص دوران المياه الذي يؤدي إلى تزويد غير كاف بالأكسيجين(كما هو الحال بالنسبة للبحر الأسود).

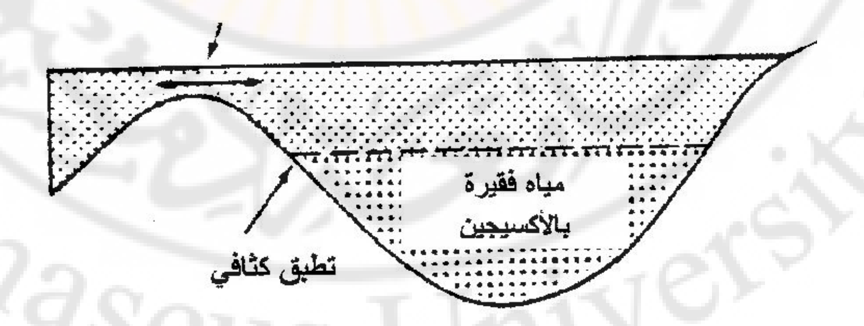
3-3-2-1-4-1- حالات يمكن تمييزها في الأحواض ذات الحركة المقيدة:

يمكن أن نميز في الأحواض ذات الحركة المقيدة بين الحالات التالية:

1-وجود العتبات الضحلة. 2- وجود العتبات العميقة. 3- التطبق الكثافي. 4- مستنقعات الفحم.

1–وجود العتبات الضحلة:

كثيراً ما تقيد حركة المياه بوجود العتبات التي تشكل نقطة الاتصال بين البيئة البحرية المفتوحة والحوض المحصور. و عندما تكون العتبة ضحلة فإن دخول وخروج الماء من الحوض يتم بالقرب من السطح(الشكل3–10). وفي المناخات الجافة حيث تسيطر عمليات التبخر وبيئات المتبخرات (كما في بحر الكاسب) تكون الحصيلة النهائيةلتدفق المياه السطحية نحو الحوض، وذلك بسبب عدم وجود كميات مائية زائدة لتخرج منه، بينما تكون الحصيلة النهائية لتدفق المياه السطحية عكس ذلك عندما تسيطر البيئات النهرية(كما في حالة البحر الأسود). سيتشكل في كلتا الحالتين إذا كان عمق الحوض كافياً تطبق كثافي دائم في المنطقة المقيدة تكون فيه الطبقة السفلى معزولة تقريباً عن مياه البحر المفتوح، وذلك على الرغم من إمكانية وجود حركة مائية ضعيفة جداً، لكن هذه الحركة أبطأ من أن تؤدي إلى اضطراب طبقة مياه القاع غير المؤكسجة. يوجد الكثير من الأمثلة على الصخور الأم الغنية بالمادة العضوية التي تشكلت في الأحواض مقيدة الحركة المائية بوجود العتبات الضحلة، من هذه الأمثلة الصخور الكلسية في جبل حنيفة– حدرية– طويق في السعودية.

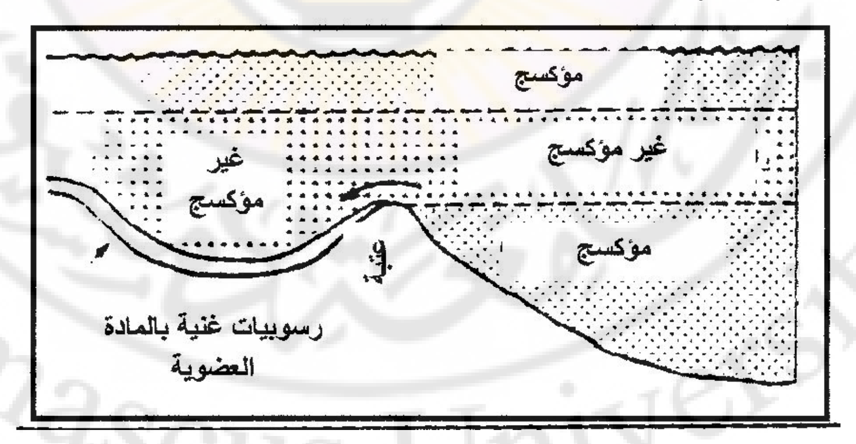


الشكل(3–10).مخطط لحوض ذي عتبة ضحلة. تتشكل طبقات الكثافة الدائمة إذا كان عمق الحوض أكثر من 200م لأن تبادل الماء يؤثر فقط على الطبقات السطحية، ولا توجد آلية لجلب الأكسيجين إلى المياه العميقة في الحوض، وبالتالي ستكون الرسوبيات هنا فقيرة بالأكسيجين.

غالباً ما يتشكل في الأحواض ذات العتبات الضحلة بيئات المتبخرات، التي تترافق مع الظروف المناسبة لنمو غزير للطحالب مع توفر شروط الحفظ الجيدة، فالمواد الغذائية يتم تركيزها عن طريق التبخر، ويتم إبعاد المتعضيات الكاشطة، والمفترسة بسبب الملوحة المرتفعة، وتؤدي الإنتاجية المرتفعة إلى تخفيض مستوى الأكسيجين، بينما يشكل ارتفاع نسبة كبريت الهيدروجين إلى تشكل الظروف السامة للمفترسات، والنتيجة هي غالباً تشكل طبيقات غنية بالمواد العضوية متداخلة أو على الامتداد الجانبي للمتبخرات.

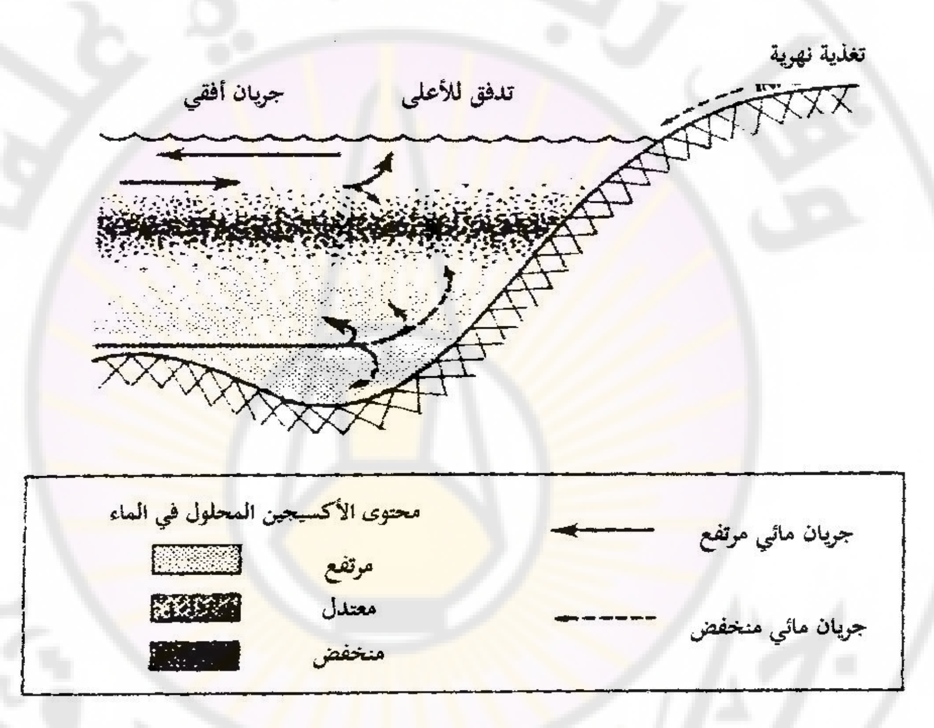
2-وجود العتبات العميقة:

إذا كانت العتبة عميقة بما فيه الكفاية لتقطع الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري(الشكل 3-11)، وإذا كانت هذه الأخيرة متشكلة بكثافة فإنه يمكن للوسط غير المؤكسج أن يتشكل بآلية مختلفة، حيث أن الماء الذي يدخل الحوض أفقياً مباشرةً فوق العتبة سيكون فقيراً بالأكسيجين، ولا توجد آلية لجلب المياه المؤكسجة إلى قاع الحوض، وبالتالي ستكون الرسوبيات المتشكلة في القاع فقيرة بالأكسيجين، وقادرة على حفظ المادة العضوية المحتواة فيها.



الشكل(3-11). يوضح حوض ذو عتبة عميقة، تتقاطع فيه العتبة مع الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري. إن الحركة الأفقية للمياه الفقيرة بالأكسيجين فوق العتبة، يبقي على رسوبيات الحوض العميقة فقيرة بالأكسيجين.

لكن ليست جميع الأحواض المعزولة بعتبة عميقة لها خواص الترتيب الهندسي اللازم لتصبح غيرمؤكسجة، فإذا توضعت العتبة تحت مستوى الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري، فإن المياه الداخلة فوق العتبة ستكون مؤكسجة، ولا يتم تعزيز حفظ المواد العضوية في رسوبيات الحوض(الشكل 3-12).



الشكل(3-12). مخطط لحوض ذي عتبة عميقة تتوضع تحت مستوى الطبقة ذات المحتوى الأكسيجيني الأصغري، لذلك فإن مياه القاع العميقة في الحوض تبقى مؤكسجة.

3-التطبق الكثافي:

يمكن أن تسبب دورات الأمطار الشديدة فترات قصيرة من التطبق الكثافي ، حيث تتشكل من المياه العذبة طبقة مائية خفيفة فوق الطبقات المائية البحرية الأكثر كثافةً، مما يعيق وصول الأكسيجين إلى الطبقات المائية السفلى حيث تتشكل الرسوبيات. إن الفرق

بين هذا النموذج ونموذج العتبات الضحلة(كما في البحر الأسود)، هو أن فترات المطر الشديد ضرورية هنا لتدعيم عملية العزل، لأن العتبات غير متطورة بالشكل الكافي.

4- مستنقعات الفحم:

يتم حفظ كميات كبيرة من المواد العضوية في مستنقعات الفحم وذلك نتيجة لتضافر كل من: حركة المياه الضعيفة، التدفق الكبير للمواد العضوية، وانخفاض النشاط البكتيري. يمكن للمستنقعات الفحمية أن تتشكل في كلٍ من البيئات البحرية وغير البحرية، وعلى الرغم من الحركة البليدة جداً للمياه فإن عمق المياه الضحل يمنعها من أن تصبح غير مؤكسجة، لذلك فإن الوسط غير المؤكسج يتشكل في الرسوبيات أكثر من أن يتشكل في العامود المائي نفسه. يعيق حامض الكربوليك(Phenol) المبيد للجراثيم الآتي من اللغنين التفكك البكتيري في المياه وفي العامود الرسوبي، كما أن الافتقار للسولفات في المستنقعات غير البحرية يحمي المواد العضوية من التفكك بواسطة البكتريا غير الهوائية.

كان هنا إجماع لسنوات طويلة على أن الفحوم يمكن أن تعتبر صخوراً مولدة معقولة للغاز، ولكن قدرتها على توليد النفط ضعيفة، إلا أن بعض الدراسات الحديثة رأت أنه يمكن للفحم في بعض الأماكن، كما في حوض Gippsland أن يشكل صخوراً مولدة فعالة(لكن تبقى المشكلة الرئيسة الأخرى قائمة وهي إمكانية الطرد الضعيفة جداً).

3-3-2-1-5-الأماكن المؤكسجة:

إن معظم أماكن الترسيب التي لم يتم ذكرها في الأعلى هي ذات محتوى أكسيجيني معتدل أو مرتفع إلى حدٍ ما، وبالتالي فإنها ستحتوي بشكل رئيس على مواد عضوية مؤكسدة.

يمكن للسحن المؤكسدة قرب الشاطئية أحيانا أن تحتوي على نسبٍ مرتفعة من المواد العضوية، ولكن المواد العضوية هنا هي بشكل دائم من النوع الخشبي، كما أن رسوبيات الأماكن العميقة(Abyssal) تتميز بنسبٍ منخفضة من الكربون العضوي، ويعزى ذلك للأسباب التالية:

1- وجود المستوى الأكسيجيني المرتفع.

2- معدل الترسيب البطيء جداً.

3- العضوية المنخفضة.

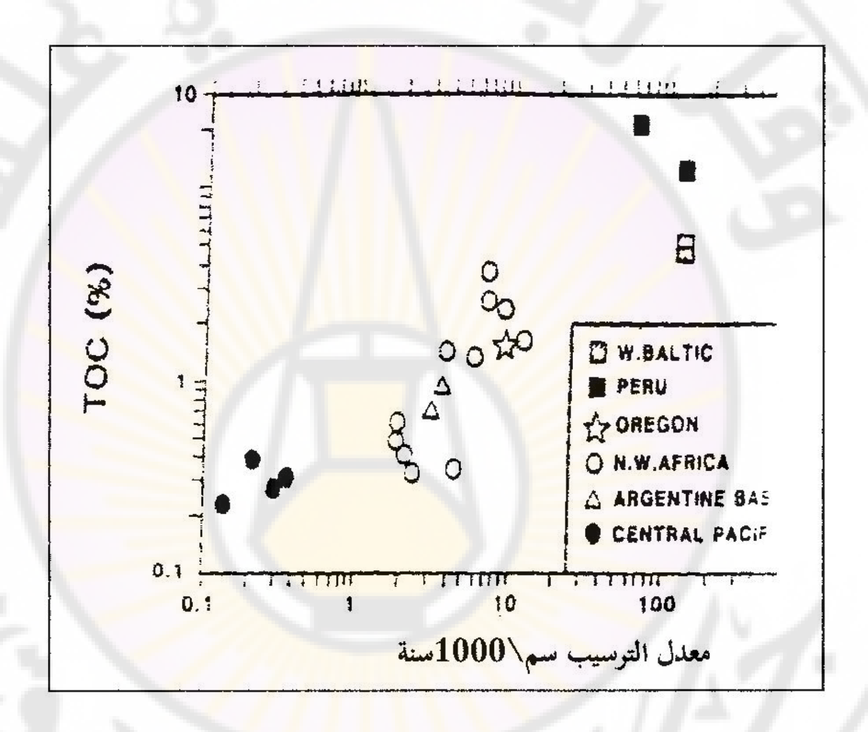
إن طاقة التوليد الهيدروكربوني منخفضة لكل هذه السحن المؤكسدة، وهي أكثر ملاءمةً لتوليد الغاز منها لتوليد النفط.

3-3-2-2- الترسيب السريع والطمر:

يعزز الترسيب السريع والطمر حفظ المواد العضوية في الرسوبيات، لذلك فإن نسب الكربون العضوي الكلي في الرسوبيات تزداد مع ازدياد معدل الطمر(الشكل3-13)، وذلك نتيجة للتسريع في إبعاد المواد العضوية عن عمليات الدياجينيز الشديدة، ويتحقق هذا الأمر بزيادة معدل تدفق المواد الحطامية إلى الحوض كما يحدث في مناطق مقدمات الدلتا. ويساهم تزايد معدلات ترسيب الكربونات والمواد السيليسية الغنية بالعضويات في الأماكن ذات الإنتاجية العضوية المرتفعة في حفظ هذه المواد بما تحتويه من البلانكتونات.

تتراكم الفحوم أيضاً بسرعة كبيرة، وهي تشكل بما تحتويه من تراكيز عالية جداً من المواد العضوية إحدى الوسائل الهامة التي تساعد في تشكل الأوساط الفقيرة بالأكسيجين.

يقلل أيضاً الترسب السريع للمواد العضوية في العامود المائي من شدة تخريب هذه المواد، وفي الحقيقة فإن معظم المواد العضوية المترسبة التي تصل إلى الرسوبيات في المياه العميقة هو من بيليت البراز، الذي يزيد معدل سرعة ترسيبه عدة مرات عن البلانكتونات النباتية المفردة.

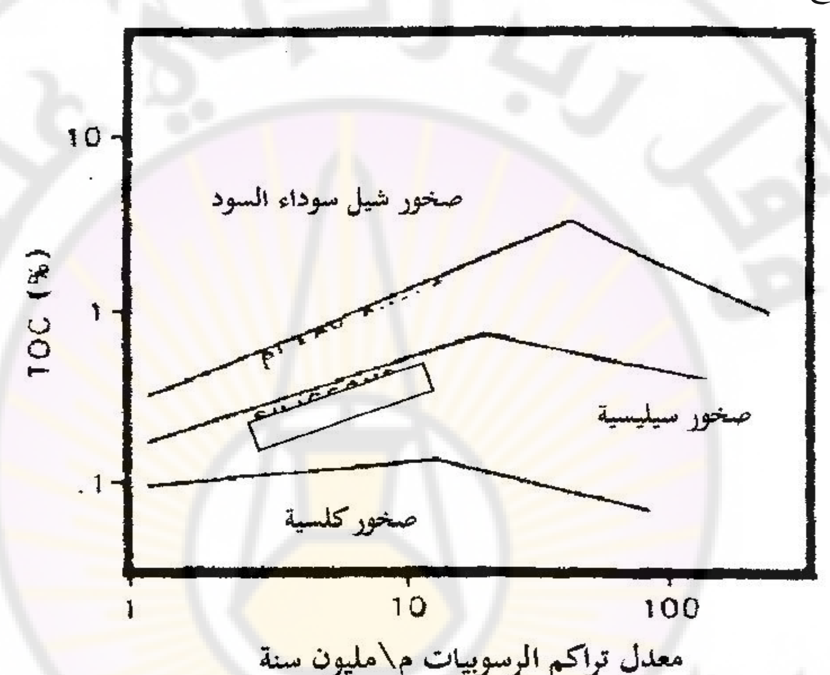


الشكل(3–13). علاقة الكربون العضوي الكلي(TOC)بمعدل الترسيب.

3–3–3– التخفيف(Dilution):

يؤدي ازدياد معدل الطمر بالنسبة إلى الزمن ،كما وجدنا في الفقرة السابقة، دوراً شديد الأهمية في حفظ المادة العضوية المتراكمة من التفكك والتخرب، إلا أن بعض الدراسات قد بين أنه عند سرعات الطمر المرتفعة جداً يصبح لعامل التمديد في تركيز المواد العضوية المحفوظة بالنسبة إلى حجم الصخور دوراً سلبياً يفوق تأثيره دور سرعة الطمر، وذلك على الرغم من أن الكمية الكلية للكربون العضوي لا تتغير، لكنها تنتشر

على مقاييس أكبر. إن هذا الدور يختلف باختلاف أنواع الرسوبيات المتراكمة، حيث يزداد هذا التأثير بازدياد نسبة الشيل(الشكل3-14)، مما يمكن أن يفسّر خطأً على أنه ناتج عن تغير محتوى الأكسيجين في وسط الترسيب.



الشكل(3-14)العلاقة بين قيم الكربون العضوي الكلي، ومعدل تراكم الرسوبيات، وتأثره عند معدلات الترسيب العالية جداً بعامل التخفيف.

3-4- العمليات المبكرة على المنتجات البيولوجية حتى مشاركتها في تشكيل الرسوبيات:

يتدخل في تحرر المنتجات البيولوجية(هياكل الكائنات الميتة، ومنتجاتها الحياتية) إلى البيئة المحيطة، ومشاركتها في تشكيل الرسوبيات، عدد من العوامل الفيزيائية، والكيميائية، والبيولوجية الهامة، التي تؤثر على بنياتها الكيميائية، كما تتحكم في التوزع الخاص للمواد العضوية في الرسوبيات؛ وبالتالي تمر المواد العضوية قبل أن تصل إلى هذه الرسوبيات،

لتصبح جزءاً من تركيبها بعدد من المراحل، التي تشمل كلاً من: عمليات التحول، النقل، والترسيب.

3-4-1 – عمليات التحول الدياجينيزي المبكر جداً:

يطلق البعض على هذه المرحلة تسمية مرحلة ما قبل الدياجينيز، حيث تتعرض بنية الجزيئات العضوية لبعض التغيرات، التي ينتج عنها مركبات مختلفة، يميز بينها بشكل خاص كل من منتجات التفكك، ومنتجات التشكّل الجديد.

3-4-1-1 – التفكك:

يمكن لمنتجات التفكك أن تكون عبارة عن جزيئات بسيطة تنتج عن التفكك التام للمادة العضوية، وذلك كثاني أكسيد الكربون، والميتان، والأمونيا، وكبريت الهيدروجين، والماء، وغير ذلك. أو جزيئات تنتج عن التفكك الانتقائي للأسلاف البيولوجية، والتي يتم حفظ بنيتها الأصلية بشكل كامل، أو جزئي، وذلك كالحموض الأمينية، والسكريات البسيطة، والكربوهيدرات، والحموض الدسمة، والليبيدات، والفينولات، والحموض الفينولية، واللغنين، وغيرها.

يمكن للعوامل المسؤولة عن التفكك أن تكون ذات طبيعة فيزيائية، وذلك كتمزيق الأنسجة الناجم عن المطر، أو البرد، أو الرياح، أو الحركات الهيدروديناميكية، أو أن تكون ذات طبيعة كيميائية(الأكسيجين، PH ، الضوء ..الخ)، أو ذات طبيعة بيولوجية (الأنزيمات، البكتريا، الفطور، الكائنات الحفارة). تتعلق شدة تأثير هذه العوامل الهدامة بالطبيعة البيوكيميائية للمادة العضوية، وهي تتحكم بشكل كبير بتراكماتها النسبية في البيئات الطبيعية.

تعد البروتينات أكثر المركبات عرضة للتفكك، وهي تتفكك بالأنزيمات لتتحول إلى أحماض أمينية، وتأتي الكربوهيدرات بالمرتبة الثانية من حيث سرعة تفككها، وهي سهلة المنال بالعديد من التفاعلات الأنزيمية، التي تحولها إلى سكريات بسيطة.

يتشابه التفكك الأنزيمي للكربوهيدرات، وللبروتينات، في أنهما لا يحتاجان إلا إلى حدود دنيا من الطاقة، وبسبب سهولة كسر الروابط في هذه البنيات، فإنها غالباً ما تحذف كلياً تحت تأثير الظروف الجيوكيميائية، كما أن الأحماض الأمينية، والسكريات لا تتوفر عادة في الصخور القديمة، ولكنها يمكن أن توجد فقط في بعض الحالات، التي تتوفر فيها آليات اصطياد(Trapping mechanism)، وظروف حفظ استثنائية.

تتميز الليبيدات، على عكس البروتينات، والكربوهيدرات، بأنها شديدة المقاومة للتفكك، وتملك بنياتها روابط قوية يتطلب تفكيكها طاقات مرتفعة إلى حدٍ كبير.

لا يتفكك اللغنين إلا ببطء شديد، وذلك تحت تأثير غزو كائنات دقيقة معينة(وبشكل خاص الفطريات المفككة للغنين).

يمكن للمادة العضوية أن تحمى من التفكك، بالإضافة إلى مقاومتها الخاصة، عن طريق عدد من العوامل الموروثة من البيئة، ومن أهم هذه العوامل:

1 – نقص الأكسيجين: وهو يؤدي إلى محدودية تفاعلات الأكسدة، كما يؤدي إلى عدم انتشار الكائنات الهوائية (Aerobic organisms) . إن الفطريات المفككة للغنين لا تستطيع النمو في مثل هذه البيئات، مما يسمح بحفظ هذا المركب، ويمكن أن نلاحظ هذا الأمر في كثير من الرسوبيات، التي تم فيها حفظ الأوراق، ذات البنية اللغنينية.

إن أكثر البيئات الرسوبية ملاءمة لحفظ المواد العضوية، هي المياه ذات الكمية المحدودة جداً من الأكسيجين، ويعد البحر الأسود من الأمثلة النموذجية والتقليدية على ذلك، حيث لا تحتوي المياه في أعماقه، التي تزيد عن 200م على أي أكسيجين حر .

يأتي دور العمليات اللاهوائية (Anaerobic processes) عندما يخلو الوسط من الأكسيجين الحر، حيث تحدث بشكل خاص عمليات إرجاع الكبريتات الموجودة في مياه البحر، مما يؤدي إلى تزايد تركيز H_2S . وتعد الخلجان ذات الأعماق المائية الكبيرة، و الخنادق المحيطية (Oceanic trenches)، و الأحواض المغلقة، أو شبه المغلقة، أكثر الأماكن ملاءمةً لحدوث هذه العمليات، التي يتحكم بها كل من طبيعة تضاريس قاع البحر، وتطبق الكتل المائية. تحتوي الرسوبيات، التي تتواجد في مثل هذه البيئات على نسب من الكربون العضوي، أعلى من المعدل الطبيعي، حيث يمكن أن يصل محتوى هذا الكربون في البحيرات الهادئة(وهي غالباً ما تكون متطبقة) إلى أكثر من 5 % .

2 – نقص مركبات النيتروجين، أو وفرتها بشكل كبير: يعد نقص مركبات النيتروجين عامل نقص غذائي لكثير من الكائنات العضوية الدقيقة، وبالتالي انقاص عدد الكائنات الحية، التي يمكن أن تعيش في الوسط، وشح في تزويد الرسوبيات بالمواد العضوية؛ لكن الوفرة الكبيرة لهذه المركبات، وللأملاح المغذية بشكل عام تؤدي إلى ازدهار الكائنات الدقيقة، مما يقود إلى خلق ظروف ذات أهمية خاصة في حفظ المادة العضوية، فيؤدي الانتشار الكبير للبلانكتونات السطحية، على سبيل المثال، إلى وجود مصدر هام لتوريد المادة العضوية إلى الرسوبيات ، مما يسرع من استهلاك الأكسيجين المذاب، وتطور التفاعلات اللاهوائية، وازدياد تركيز كبريت الهيدروجين، وبالتالي قدرة أعلى للوسط على حفظ المواد العضوية.

3 –وجود المنتجات السامة: يؤدي وجود المنتجات السامة إلى منع بعض البكتريا من التطور.

4– التركيز المرتفع للمواد الهيومية: يؤدي التركيز المرتفع للمواد الهيومية دوراً مضاداً للجراثيم (Antibiotic role)، وتعد هذه الصفة هامة من وجهة النظر الجيولوجية، وذلك لأنها تساهم في حفظ المركبات العضوية غير المستقرة، المرافقة للمواد الهيومية، ومن أكثر الأمثلة وضوحاً، وإثارةً للدهشة على هذا الأمر، هو وجود البقايا العضوية(هياكل بشرية، وألبسة) المحفوظة بشكل سليم لعدة آلاف السنين في مستنقعات الخث في الدانيمارك.

5 – الظروف الفيزيائية الخاصة: تعد الظروف الفيزيائية، وخاصة الضغط، والحرارة مسؤولة عن انخفاض النشاط البكتيري في المياه العميقة، كما أن انخفاض درجة الحرارة في الشتاء يؤدي إلى إبطاء الفعالية الميكروبية في عديد من الترب.

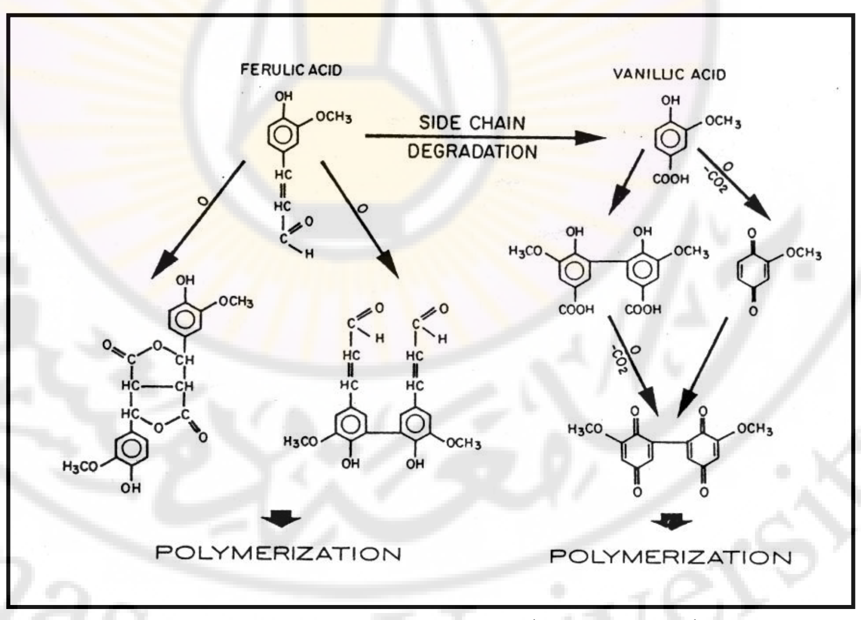
3–4–1–2– منتجات التولد الجديد (Neogenesis):

إن منتجات التولد الجديد هي عبارة عن مركبات معقدة، تتكون من المركبات السابقة في مراحل مختلفة من تفككها، نتيجة فساد وتفكك المادة العضوية الأصلية، وهي ذات أوزان جزيئية مختلفة، لكنها أقل من الأوزان الجزيئية للمركبات التي نتجت عنها. تقوم هذه المركبات الجديدة بالتفاعل بعضها مع بعض، لتشكل بنيات معقدة، كالمواد الهيومية، التي تتكون من نوى عديدة متكثفة مدعومة بسلاسل كربونية، أو مجموعات وظيفية($COOH$, OCH_3, NH_2, OH، وغيرها)، ترتبط بعضها مع بعض بروابط كربونية(C-C)، أو ذرية مغايرة(كربونيل، كربوكسيل، كبريت، ..الخ). تدعى العمليات التي تؤدي إلى تشكل هذه البنيات بعمليات تشكل الهيوم (Humificat)، وهي تتأثر بكلٍ من طبيعة النشاط المتبادل بين الوحدات العضوية المختلفة(التي تتأثر

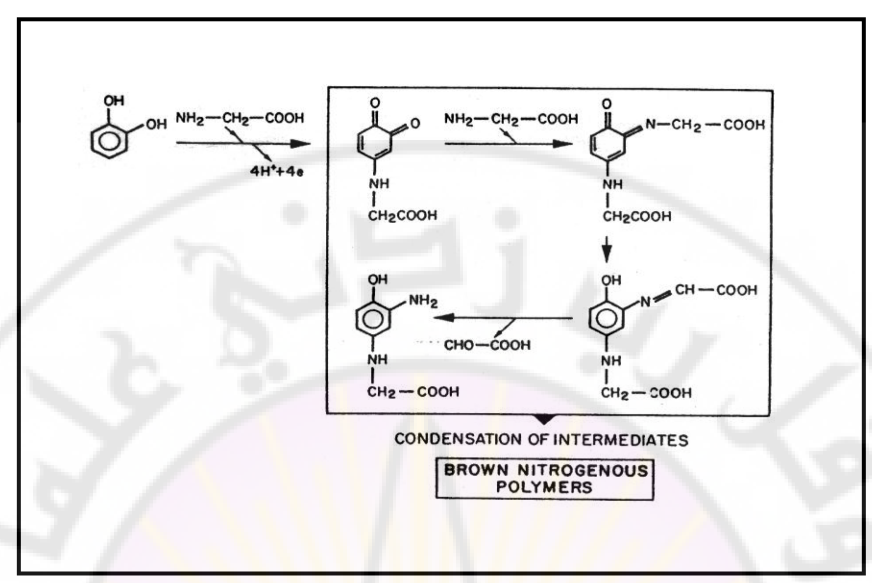
أيضاً بالمادة الأصلية، التي نتجت عنها)، وبالصفات الفيزيائية-الكيميائية، والبيولوجية للبيئة المحيطة، التي يمكن أن تكون مناسبة، أو معيقة لحدوث التفاعلات بين المواد المتشكلة.

يمكن أن يكون للبيئة المحيطة دور مباشر، وذلك من خلال تأثيرها على حركية التفاعلات(من خلال الحرارة، قيم PH ، وجود الأنزيمات)، كما يمكن أن يكون دورها غير مباشر، وذلك من خلال تأمينها لوسط التفاعل(وجود الطور السائل)، أو من خلال تأمينها لحفظ (أو تفكك) المنتجات الجديدة المتشكلة.

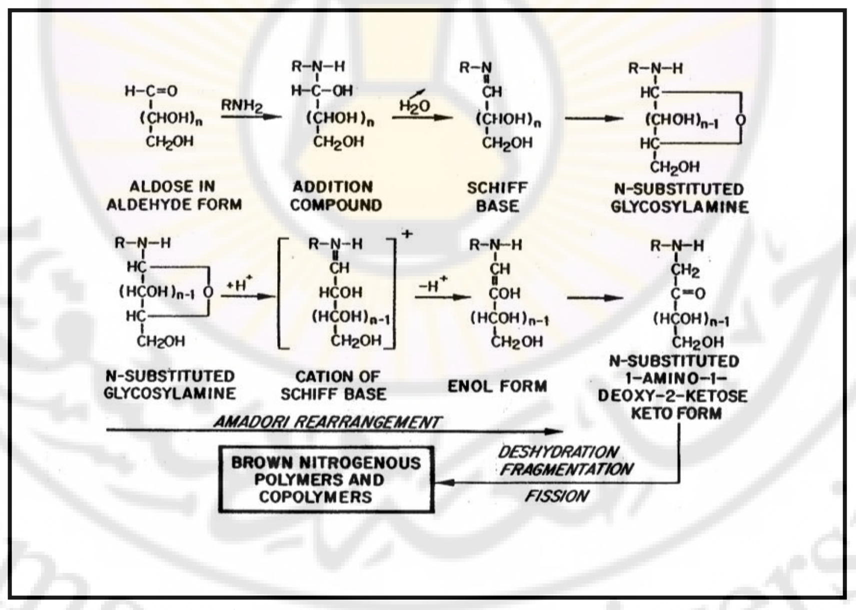
إن أهم تفاعلات تشكل الهيوم هي تكاثف كل من المركبات: فينول – فينول، مركبات الفينول-نيتروجين،نيتروجين-سكريات، فينول- حموض دسمة(الأشكال15-16-17)



الشكل (3-15) تشكل البولميرات عن طريق التفاعل فينول – فينول.



الشكل (**3–16**) تشكل البولميرات عن طريق تكاثف الحموض الأمينية، والفينولات.



الشكل (**3–17**) تشكل البولميرات عن طريق التفاعل تكاثف سكر– أمين

3-4-2- نقل المواد العضوية:

تقوم وسائط النقل المختلفة بنقل المادة العضوية باتجاه مراكز الأحواض، سواء أكانت كتلاً عضوية حديثة التشكل، أو كتلاً تعرضت لبعض التعديلات(كاتاجينيز، تشكل الهيوم)، مع العلم بأن المواد العضوية الموجودة في أحواض الترسيب هي عبارة عن مزيج من المواد العضوية المنقولة إلى هذه الأحواض، والمواد العضوية المتشكلة فيها أصلاً.

تكون المواد العضوية المنقولة (Allchthonous OM) إلى أحواض الترسيب، عبارة عن نتيجة لعمليات التجوية، والتعرية، والنقل، التي تعتمد على الظروف الفيزيوغرافية، والمناخية لمناطق التصريف.

ينظر إلى كل من الجليديات، والأنهار، و الرياح، على أنها وسائل النقل الرئيسة، التي يمكن أن تقوم بنقل المواد العضوية ذات الأصل القاري إلى أحواض الترسيب، فما هي أهمية الدور الذي تؤديه كل وسيلة من هذه الوسائل؟:

أ – **الجليديات:** تقوم الجليديات بنقل المواد الحطامية(الفلزية، والعضوية)، ثم تفرغها أثناء ذوبانها، لكنه يعتقد أن الدور الذي تقوم به الجليديات كعامل نقل للمواد العضوية محدود جداً.

ب – لم تزل دراسة تأثير النقل الجوي للمواد العضوية محدودة جداً، لكنه يعتقد أنه يمكن لهذا العامل أن يؤدي دوراً هاماً إلى حدٍ ما في المناطق الجافة، وشبه الجافة، فقد بينت دراسة تركيب الجو فوق المحيط الهادي، بعيداً جداً عن المناطق الشاطئية، وجود مواد عضوية تتكون بشكل رئيس من حطام نباتات عليا، يعود أصلها إلى بعض المناطق الإفريقية، التي تعاني من فترات جفاف.

ج – تؤدي الأنهار دوراً هاماً في نقل المواد العضوية من القارات إلى أحواض الترسيب، وتقدر كمية الكربون العضوي، الذي تنقله الأنهار سنوياً إلى هذه الأحواض ب $1-5.10^8$ طن، كما تحتوي مياه أعظم الأنهار على سطح الكرة الأرضية، كنهر الأمازون، والميسيسيبي، والدانوب على 2 – 15 ملغ/ل من الكربون العضوي، الذي يأتي بشكل رئيس من المواد العضوية ذات الأوزان الجزيئية العالية، ومن نوع المواد الهيومية (70 – 90 %).

يحدث خلال فترات عدم الاتزان المناخي، أو في فترات تشكل الجبال، تعرية شديدة، ونقل للمواد(الفلزية، والعضوية) من التشكيلات السطحية، وخاصة على شكل قسيمات، دون أية عمليات انتقاء، حيث تميل المواد العضوية للنقل بشكل كامل دون أية عمليات تفاضل، أو تمييز لأي نوع من أجزائها(أجزاء مذابة، كسارات، غرويات)، وعلى العكس من ذلك، فإن التعرية تقوم بشكل رئيس خلال مراحل الاتزان في القارات بنقل أكثر أجزاء المواد العضوية قابلية للذوبان، وتقوم عمليات الانتقاء تحت ظروف التوازن البيولوجي بنقل المواد العضوية اعتماداً على طبيعتها، حيث يتم أولاً نقل المواد العضوية الأقل كثافةً، والأكثر انتماءً إلى المجموعة الهيدروفيللية.

3-4-3- ترسيب المواد العضوية:

توجد المادة العضوية في مياه البحار بشكل رئيس في حالة محلولٍ حقيقي، ويمكنها أن توجد أيضاً على شكل موادٍ غروية، أو على شكل جزيئات(قسيمات)، ويتواجد التركيز الأعظمي لهذه الأشكال الثلاثة بالقرب من السطح، ثم يتناقص تدريجياً في مئات الأمتار الأولى، ليبقى بعد ذلك ثابتاً تقريباً حتى القاع.

قام رومانكوفيتش بوضع خريطة وصفية لتركيز الكربون العضوي على سطح قيعان المحيطات العالمية(الشكل 3-18)، تبين هذه الخريطة أن معظم قيعان البحار تتميز

بمحتوى منخفض من الكربون العضوي، باستثناء بعض المناطق، التي تحتوي على تراكيز مرتفعة منه، وخاصة حواف القارات، والمناطق الشمالية، والبحار الداخلية.

لا بد من أجل تشكل الرسوبيات الغنية بالكربون العضوي أن تكون المادة البيولوجية الأولية، أو على الأقل نواتج تفككها، ونواتج التشكل الجديد منها قادرة على الوصول إلى قيعان الأحواض الرسوبية، متغلبة على العوامل التي تعيقها من فعل ذلك، ولكي تصل هذه المواد إلى قيعان المحيطات يجب أن تمتلك خصائص هيدروديناميكية كافية(مقاييس، وأوزان نوعية) لتتغلب على القوى التي تمنع ترسبها(الطفو، التيارات المائية، الخ)، وهذا يعني من الناحية النظرية استثناء المواد العضوية المذابة من عملية الترسيب ما دامت موجودة بشكل محلول، وكذلك المواد العضوية الموجودة على شكل قسيمات صغيرة جداً(حيث يمكن للتيارات ذات السرعة 0,0002سم/ثا أن تبقي القسيمات على شكل معلقات إذا كانت مقاييسها أقل من 2 ميكرون). لكن المواد الطينية الدقيقة تقوم من الناحية العملية عند ترسبها خلال العمود المائي بادمصاص بعض المواد العضوية المحلولة، وبالتالي فإنها تساهم في ازدياد نسبة هذه المواد في الرسوبيات، كما يمكن للمواد العضوية الغروية أن تساهم في هذا الأمر، لكنها تحتاج في البداية إلى أن تتخثر، أو تتلبد(Flocculate) لكي تتمكن من الترسب إلى القاع؛ وفي الحقيقة فإن المواد العضوية تتحول بشكل سريع جداً إلى مواد ذات أوزان جزيئية مرتفعة، يمكنها أن تلتحم مع المنتجات الفلزية، مما يسمح لها بتشكيل تجمعات(Aggregates) تزيد من قدرتها، وسرعتها على الترسيب(تصل سرعة الترسيب بالنسبة للقسيمات الأكبر من 30 ميكرون إلى 1 – 2 م/يوم) ومنحها مقاومة عالية ضد عوامل التفكك.

يتحكم بتلبد القسيمات العضوية كل من الطبيعة الفلزية لوسط الترسيب(وجود القسيمات الطينية المعلقة)، وتركيز الأملاح في الوسط، وقوى فان در فال (Van der Waals forces)، وعدد مرات التصادم بين القسيمات. ويعد التلبد الذي يحدث في

مناطق الدلتا، أو في المصبات النهرية، أحد أهم الطرائق في ترسيب المواد العضوية، فالمواد العضوية المحمولة في مياه الأنهار تتكون بشكل رئيس من مواد هيومية(غرويات، أو قسيمات) في حالة اتزان كيميائي مع هذه المياه، لكن هذا الاتزان ينكسر في اللحظة التي تختلط فيها مياه الأنهار مع مياه البحر، وذلك بسبب الازدياد المفاجئ في الملوحة التي تساعد في حدوث التلبد(Flocculation)، وتشكل تجمعات فلزية عضوية تميل للترسيب.

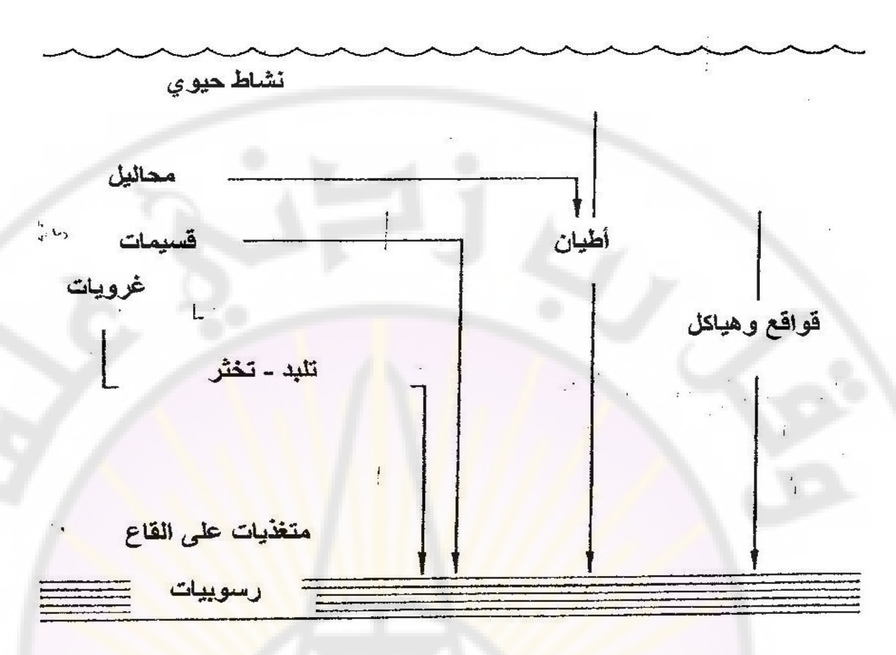


الشكل(3-18). التوزع العالمي للكربون في الرسوبيات الحديثة

يعد من جهةٍ أخرى تشكل المواد الهيومية ذات الخصائص الغروية، التي تميل للتلبد في البحر المفتوح أحد العوامل الهامة، التي تحدث في هذا الوسط، الذي تكون فيه جميع العناصر في حالة اتزان، ويعتقد بأن الزبد، وفقاعات الهواء تشكل مراكز مميزة على سطح التماس بين الماء، والهواء لحدوث مثل هذا التلبد.

يمكن للمواد العضوية أن تنتقل إلى القاع أيضاً عن طريق دورة التغذية، حيث تشكل نواتج عمليات التركيب الضوئي على، وبالقرب من سطح المياه موادَّ غذائية هامة للكائنات المستهلكة الأولى(البلانكتونات الحيوانية)، ويشكل تفكك هذه الكائنات بعد موتها، وسقوطها نحو القاع مصدراً طاقياً لبعض الكائنات المستهلكة، مع إنتاج بيلليت من غائط هذه الكائنات(Fecal pellets)، غني بالمواد العضوية (1,5 – 10 % كربون عضوي)، وذو قدرة عالية على مقاومة التفكك، وتسمح مقاييسه، وكتله، التي تشبه إلى حدٍ بعيد الحبات الرملية الناعمة إلى متوسطة المقاييس، أن تبقى مستقرة في الرسوبيات.

يبين الشكل(3–19). طرائق ترسب ووصول المواد العضوية المحتواة في المياه إلى القاع.



الشكل(3–19). طرائق ترسب المواد العضوية المحتواة في المياه.

ما أن تبدأ المواد العضوية بالغوص نحو القاع خلال العمود المائي، حتى تبدأ بالتعرض لظواهر الانحلال والأكسدة، وتبدأ البكتريا، والكائنات الأخرى بإزالة أي من المركبات العضوية التي تستطيع التهامها، وما أن يصل ما تبقى من المواد العضوية إلى سطح رسوبيات القاع، حتى تبدأ الأحياء التي تعيش في القاع بالتهام ما يناسبها، وبالتالي فإنه لا يشارك في تشكيل الرسوبيات إلا نسبة ضئيلة من المواد العضوية الأولية، وأكثرها مقاومةً، ومن هنا يأتي التأكيد على أهمية حفظ المواد العضوية المترسبة، و إذا ما استثنينا المناطق ذات المياه الضحلة جداً(وهي ذات إنتاجية عالية)، أو الفقيرة جداً بالأكسيجين(أكسدة بالحد الأدنى)، فإن النسبة العظمى من الكائنات لا تمتلك بعد موتها الحظ الكافي لتترسب مباشرة، وتغني الرسوبيات بالمواد العضوية.

تعد بيئات الترسيب منخفضة الطاقة التالية من أهم أماكن تركز المواد العضوية في الرسوبيات:

1 – أعمق الأجزاء في الأحواض المغلقة (كالبحر الأسود).

2 – منخفضات الرف القاري (كحوض كاليفورنيا).

3 – قاعدة المنحدر القاري في حافة المحيطات.

4 – الأسرة الدلتاوية، التي تتكون من رسوبيات طينية تفصلها أقنية من الرمال ذات الطاقة الأعلى، حيث تحتوي العدسات الطينية على نسب من الكربون العضوي أكبر بأربع مرات من تلك النسب الموجودة في القنوات الرملية .

3-5- العلاقة بين كلٍ من حجم الحبيبات ونوعية الصخور، وبين محتوى المادة العضوية في الرسوبيات.

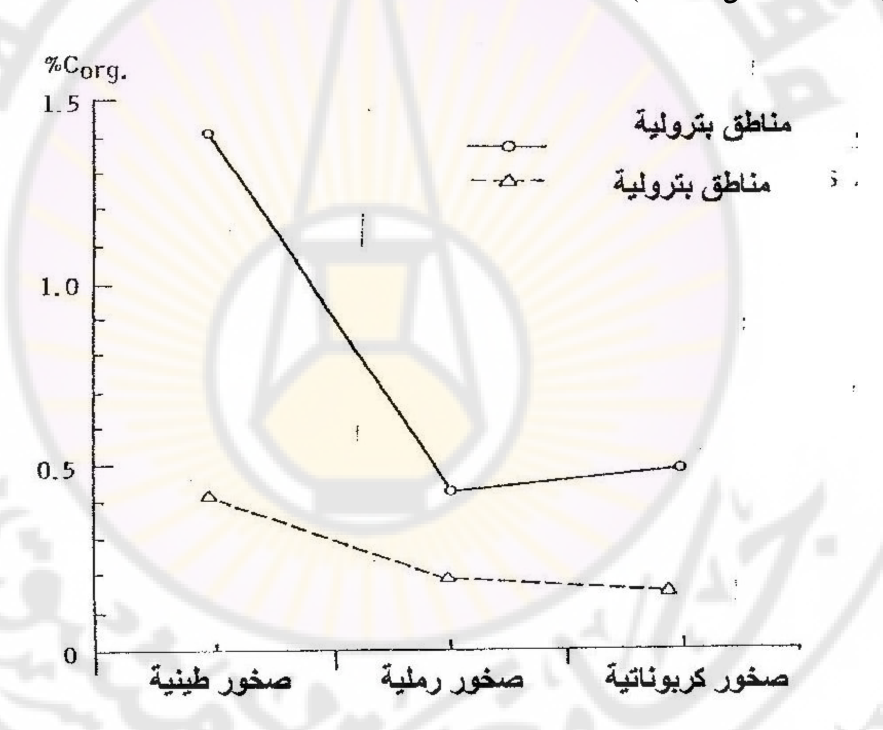
توجد علاقة وثيقة بين مقاييس الحبيبات في الرسوبيات، ومحتوى المادة العضوية فيها، حيث تزداد كمية هذه المادة في الرسوبيات، كلما نقص حجم حبيباتها، ويعود ذلك للأسباب التالية:

أ-تقوم الأمواج، والتيارات بتذرية المواد ذات المقاييس الطينية، والقسيمات العضوية الصغيرة، وذات الكثافة القليلة من الرمال، وترسبها مع بعضها في المناطق المائية الأكثر هدوءاً.

ب-تترسب عادةً الحبيبات الكبيرة، ذات المقاييس الرملية في بيئات ذات طاقة عالية ومؤكسجة بشكل جيد، كالشواطئ، وإن المادة العضوية غير مستقرة في مثل هذه البيئات.

ج-تقوم القسيمات الطينية أثناء ترسبها، وبسبب تميزها بمساحة سطوحٍ كبيرة، بادمصاص نسبٍ هامة من بعض أنواع المواد العضوية المذابة في المياه، وتنقلها إلى الرسوبيات.

يحتوي الشيل، الذي يترسب في بيئاتٍ مرجعة على نسبٍ مرتفعة عادةً من المواد العضوية، بينما لا تحتوي الرمال عادةً إلا على نسبٍ ضئيلة من هذه المواد، وذلك بسبب ترسبها في بيئاتٍ مؤكسدة، وذات طاقة عالية، أما بالنسبة للصخور الكربوناتية فهي مشابهة من هذه الناحية للصخور الرملية في المناطق غير البترولية، بينما تحتل في المناطق البترولية مكاناً وسطياً بين كلٍ من الرمال، وصخور الشيل، (وهذا ما يمكن أن نلاحظه من خلال الشكل3-20).



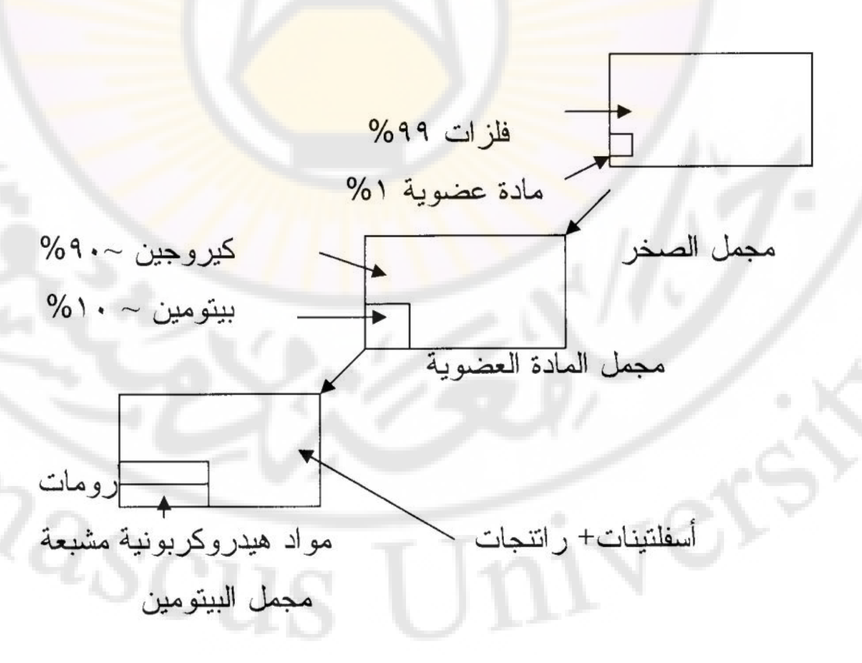
الشكل(3-20) المعدل الوسطي للكربون العضوي في كلٍ من الصخور الطينية، والرملية، والكربوناتية.

3-6- الكيروجين:

3-6-1-مقدمة:

تطلق تسمية الكيروجين على ذلك الجزء من المركبات العضوية الموجودة في الصخور الرسوبية، وغير القابلة للانحلال في المذيبات العضوية العادية، ويعود سبب عدم انحلالية الكيروجين إلى أوزانه الجزيئية العالية، التي يمكن أن تصل إلى عدة آلاف.

يعد الكيروجين أكثر مركبات الكربون العضوي في الأرض أهمية من ناحية الكم، فهو أكثر بحوالي ألف مرة من مجموع كلٍ من الفحم، والبترول الموجودين في الخزانات(أي الأشكال المركزة من المادة العضوية)، وتشكل نسبة الكيروجين في المادة العضوية المحفوظة في الصخور غير الخازنة القديمة، كصخور الشيل، أو الصخور الرسوبية دقيقة الحبيبات حوالي 80-99%، بينما يشكل البيتومين النسبة الباقية(الشكل 3-20).



الشكل(3-20). النسب التقريبية لمختلف المركبات العضوية المبعثرة في الصخر.

3-6-2- تركيب الكيروجين:

يتشكل الكيروجين من اتحاد عشوائي لعددٍ كبيرٍ من الكسارات الجزيئية الصغيرة (Small molecular fragments), وهو ما يجعل كل كيروجين عبارة عن حالة خاصة فريدة. تدعى الأنواع المختلفة من هذه الكسارات الداخلة في تركيب الكيروجين بالمستخلصات(Macerals)، التي يمكن تشبيهها بالمكونات الفلزية للصخور، غير أنها تتميز عن تلك المكونات بأنها غير مبلورة، ويحتوي عادةً الكيروجين الواحد في صخور رسوبية معينة على عدة أنواع من هذه المستخلصات، التي تأتي من مصادر متعددة.

أطلق البترولوجيون على المستخلصات العضوية تسميات مختلفة، بحيث تعبر قدر الإمكان عن المواد المصدرية التي أتت منها(أنظر الجدول- 3-2)، ويعد كل من الفترينيت (Vitrinite)، والانرتينيت (Inertinite)، واللبتينيت (Liptinite or exinite)، من أهم هذه المستخلصات، وأكثرها انتشاراً.من الجدير ذكره أنه يتم استخدام الطاقة الانعكاسية للفترينيت بشكلٍ واسعٍ في مجال الاستكشاف النفطي، كأحد الدلائل الهامة على درجة نضج المادة العضوية(وهو ما سنتطرق إليه بشيء من التفصيل في فصلٍ لاحق).

يكون الكيروجين على شكل جزيء كبير(Macro molecule)، يتكون من نوى من المركبات الحلقية الكثيفة، التي ترتبط بعضها مع بعض عن طريق سلاسل أليفاتية، أو مركبات مغايرة، أما من ناحية التركيب العنصري فهو يتكوّن بشكلٍ رئيس من كل من الكربون، والهيدروجين، وتتراوح النسبة الذرية للهيدروجين إلى الكربون عادةً بين 0.5 و 1.8، ويتعلق ذلك بنوع المادة العضوية، وبدرجة تطورها. يأتي الأكسيجين في المرتبة الثالثة في تركيب الكيروجين، ثم يأتي بعده كل من النيتروجين، والكبريت، ويتراوح

عدد ذرات هذه العناصر الثلاثة، مقابل كل 1000 ذرة كربون على التتالي كما يلي: 25-300، 10-35، 5-30.

الجدول (3-2). المستخلصات التي تتكون منها الأنواع الأربعة للكيروجين وأصولها العضوية.

المستخلص	نوع الكيروجين	أصل المادة العضوية
ألجينيت	I	طحالب المياه العذبة
إكسينيت	II	الأبواغ، وغبار الطلع
كوتينيت	II	بشرة(إهاب)نباتات اليابسة
ريزينيت	II	صمغ نباتات اليابسة
لبتينيت	II	كل ليبيدات نباتات اليابسة، والطحالب البحرية.
فترينيت	III	الأخشاب، والسيليلوز من نباتات اليابسة
إنرتينيت	IV	الفحم النباتي، وأية مواد عضوية مؤكسدة بشدة، أو معاد تركيبها.

يعد كل من اللغنين، والسيليلوز، والفينولات، والكربوهيدرات المصدر الرئيس للأكسيجين، بينما يأتي النيتروجين بشكلٍ أساسي من المواد البروتينية، التي تتفكك بسرعة أثناءالدياجينيز، لذلك يعتقد بأن معظم الكيروجينات الغنية بالنيتروجين قد توضعت في أوساطٍ مرجعة، بينما تتميز الكيروجينات ذات الأصل القاري بأنها فقيرة بالنيتروجين، أما الكبريت فإنه يأتي بشكلٍ رئيس من الكبريتات التي تم إرجاعها بالبكتريا غير الهوائية، ويترافق الكيروجين ذو نسبة الكبريت المرتفعة بشكلٍ دائمٍ تقريباً مع الرسوبيات البحرية، وذلك لفقر المياه العذبة عادةً بالكبريتات، وفي الحقيقة فإن الكبريت لا يدخل في الكيروجين بنسبٍ مرتفعة إلا عندما تكون تفاعلات إرجاع الكبريتات

شديدة، وحيث تغيب كاتيونات الحديدي(Fe^2)، وهو ما يحدث في الرسوبيات البحرية الغنية بالمادة العضوية، وغير الحطامية، والفقيرة بالأكسيجين.

تصنّف جميع المواد العضوية في الصخور ضمن نوعين رئيسين، هما النوع السابروبيلي (Sapropelic OM)، والنوع الهيومي (Humic OM)، حيث يشير مصطلح السابروبيل إلى منتجات تفكك، وبلمرة المواد العضوية الليبيدية، والدسمة، كالأبواغ، والطحالب البلانكتونية المترسبة في الأوحال تحت المائية (بحار، وبحيرات) في أوساطٍ فقيرة بالأكسيجين، وهي تتميز بمعدل ذري $\frac{H}{C}$ مرتفع، ويتراوح عادةً بين 1.3 و 2 ؛ بينما يشير مصطلح هيوم، أو دبال، إلى نواتج تشكيلات الخث، وبشكلٍ رئيس النباتات القارية، التي توضعت في المستنقعات بوجود الأكسيجين، ويتميز الخث بنسبة ذرية $\frac{H}{C}$ حوالي 0.9، أي بالقرب من الحد الأدنى الهام للأسلاف المولدة للنفط، وهو يأتي من الخلايا النباتية، والمواد الجدارية، التي تتكون بشكلٍ رئيس من اللغنين، والسيليلوز، بالإضافة إلى النسج الأروماتية ذات المقاومة العالية للفساد.

3-6-3 تشكل الكيروجين:

يبدأ تشكل الكيروجين في نهاية حياة الكائنات الحية، وذلك عندما يبدأ التفكك الكيميائي، والبيولوجي للأنسجة العضوية فيها، حيث تتفكك بشكلٍ جزئي، أو كلي بعض البوليميرات العضوية(Biopolymers)، ذات البنية النظامية، والأوزان الجزيئية العالية، كالبروتينات، والكربوهيدرات، لتتشكل بنيات جديدة تدعى الجيوبوليميرات(Geopolmyres)، ذات أوزان جزيئية كبيرة، وتتميز بعدم وجود بنية بيولوجية نظامية محددة، وهي تعد أسلاف الكيروجين، لكنها ليست كيروجين حقيقي بعد.

تؤدي التغيرات التي تحدث في العامود المائي، وفي الترب، والرسوبيات أثناء الدياجينيز إلى ازدياد مقاييس الجيوبوليميرات، لتصبح أكثر تعقيداً، وذات أوزان جزيئية عالية جداً، ويؤدي الدياجينيز إلى ضياع الماء، وثاني أكسيد الكربون، والأمونيا، وتتحول الروابط الكربونية المضاعفة، ذات القدرة التفاعلية العالية، إلى بنيات مشبعة، أو حلقية؛ وإذا كانت الرسوبيات فقيرة بالمعادن الثقيلة، وحدث إرجاع السولفات بالميكروبات غير الهوائية، فإن كمياتٍ كبيرة من الكبريت سوف تدخل في تشكيل الكيروجين(إن نسبة الكبريت الموروث مباشرةً من المادة العضوية الأصلية نفسها تكون عادةً قليلة جداً).

تفضل الكائنات الدقيقة أن تهاجم الجزيئات حيوية المنشأ الصغيرة، بينما تكون الجيوبوليميرات أكثر حصانةً اتجاه هذه الكائنات، وذلك لأن أنظمة الأنزيمات البكتيرية، لا تعرف كيف تهاجمها.يتم في الأوساط المؤكسدة مهاجمة كثير من الجزيئات الصغيرة حيوية الأصل قبل أن تتمكن من تشكيل جيوبوليميرات، وعلى العكس من ذلك فإن النشاط البكتيري ينخفض في الأوساط المرجعة، مما يسمح بتوفر الزمن اللازم لتشكيل المزيد من الجيوبوليميرات، وبالتالي إلى حفظٍ أفضل للمادة العضوية.

يتكون الكيروجين المتشكل في الظروف المرجعة من عدة أنواع من الجزيئات حيوية المنشأ، بينما يتكون معظم الكيروجين المتشكل في الأوساط المؤكسدة من الجزيئات الحيوية الأكثر مقاومة، والتي تتجاهلها الكائنات الدقيقة أثناء الدياجينيز.

3-6-4- أنواع الكيروجين الرئيسة:

بما أن كل جزيء كيروجيني يشكل بحد ذاته حالة فريدة، فإنه لا توجد فائدة عملية بالنسبة لجيولوجيي الاستكشاف من الدخول في التركيب الكيميائي التفصيلي للكيروجين، والأهم من ذلك هو إيجاد طريقة عامة لوصف، وتصنيف الكيروجين بالعلاقة مع قدرته على توليد المواد الهيدروكربونية.

اقترح فان كريفلن (1961) استخدام التغيرات في النسبتين الذريتينH/C و O/C في تتبع العمليات الكيميائية، والتغيرات، التي تحدث في تركيب الفحم أثناء الطمر، والتعمق، فوجد أنه يمكن باستخدام المخطط الثنائي لهاتين النسبتين التمييز بين ثلاث مجموعات، سماها الأنواع I و II و III . بعد ذلك قام تيسو(تيسو، وآخرون 1974) باستخدام مخطط فان كريفلن، بهدف تتبع التغيرات الكيميائية في الكيروجين نفسه مع ازدياد العمق، والحرارة، فوجد أن طرق تطور الكيروجين تتبع بدقة الأنواع I و II و III، التي ميزها فان كريفلن في سلسلة التفحم، وبالتالي تم تمييز ثلاثة أنواع من الكيروجين، ثم أضيف إليها فيما بعد نوع رابع هو IV ، وهو يمثل كيروجين ذو نسبة H/C منخفضة، و O/C مرتفعة (الشكل3-21).

إن تتبع خطوط النضج للأنواع المختلفة من الكيروجين يبين(كما هو واضح من الشكل- 17) أن التناقص في النسبة الذرية O/C يكون في البداية أسرع بكثير من التناقص في النسبة الذرية H/C، ويعود ذلك إلى تشكل كل من ثاني أكسيد الكربون، والماء، ويستمر هذا الوضع إلى أن تصبح قيمة النسبة الذرية O/C حوالي 0.05، ليؤدي بعد ذلك تولد وطرد المواد الهيدروكربونية المتولدة(الذي يتجاوز تولد ثاني أكسيد الكربون، والماء) إلى تزايد النقص في النسبة H/C. ترفق هذه المخططات عادةً(بشكلٍ متراكبٍ) مع خطوط تساوي قيم الطاقة الانعكاسية للفترينيت ($R_0\%$)، حيث تكون العينات الواقعة على يمين الخط $R_0\%$=0.5 غير ناضجة، ويدخل الكيروجين بالانتقال نحو اليسار في مرحلة توليد النفط، التي تصل قمتها عند $R_0\%$=0.9-1.0، ليبدأ بعد ذلك تولد المتكثفات، والغازات بشكل أكبر، وتسيطر تدريجياً على نوعية المواد الهيدروكربونية المتولدة، وعندما تصل قيمة $R_0\%$ إلى حوالي 2.0 يكون الميتان هو المنتج الرئيس.

تتميز الأنواع الرئيسة من الكيروجينات بالميزات التالية:

1- الكيروجين I: اشتق هذا الكيروجين بشكلٍ رئيس من اللبيدات الطحلبية، أو من المادة العضوية، التي اغتنت بالليبيدات عن طريق النشاط الميكروبي، وهو نوع نادر إلى حدٍ ما، ويتشكل في البحيرات الفقيرة بالأكسيجين، وفي بعض البيئات البحرية ضمن شروطٍ خاصة جداً.

يشير الكيروجين I إلى كيروجين كان غنياً بالنسبة الذرية H/C (1.5 أو أكثر)، وفقيراً بالنسبة الذرية O/C(عادةً أقل من 0.1)، وهو يتميز بقدرةٍ عالية على توليد النفط، والغاز أيضاً.

2- الكيروجين II: ينتشرهذا النوع من الكيروجين في كثيرٍ من الصخور الأم، وصخور السجيل الزيتي، وهو ينسب بشكلٍ رئيس إلى المادة العضوية البحرية التي توضعت في بيئات مرجعة، ذات محتوى متوسط إلى عالٍ من الكبريت، وهو يأتي من مصادر متنوعة جداً، بما فيها الإشنيات البحرية، الأبواغ، وغبار الطلع، وشموع الأوراق، والراتنجات المستحاثة، ومن ليبيدات الخلايا البكتيرية.

يتميز الكيروجين II بنسبة ذرية H/C مرتفعة، ولكنها أقل من النوع I، ونسبة ذرية O/C منخفضة، ولكنها أعلى منها في النوع I، وبالمقارنة مع النوع I أيضاً، فإن هذا النوع يحتوي على نسبة أعلى من النوى متعددة الأرومات، والمجموعات الحاوية على الأكسيجين، والكبريت.

للكيروجين IIقدرة على توليد كمياتٍ هامة جداً من النفط، والغاز(لكنها أقل من النوع I).

3- الكيروجين III: يأتي هذا الكيروجين بشكلٍ رئيس من من النباتات القارية، وهو يتكون من موادٍ عضوية فقيرة بالمركبات الشمعية، والدسمة، بينما يعد كل من السيليلوز، واللغنين من أهم مركباته.

يحتوي الكيروجين III على نسبة عالية من النوى الأروماتية، بينما لا تشكل المجموعات المشبعة فيه إلا نسبة ضئيلة، وتكون على شكل سلاسل بارافينية طويلة، لذلك فإنه يتميز بنسبة ذرية H/C منخفضة(عادةً أقل من 0.1)، و O/C مرتفعة (عادةً أكثر من 0.2).

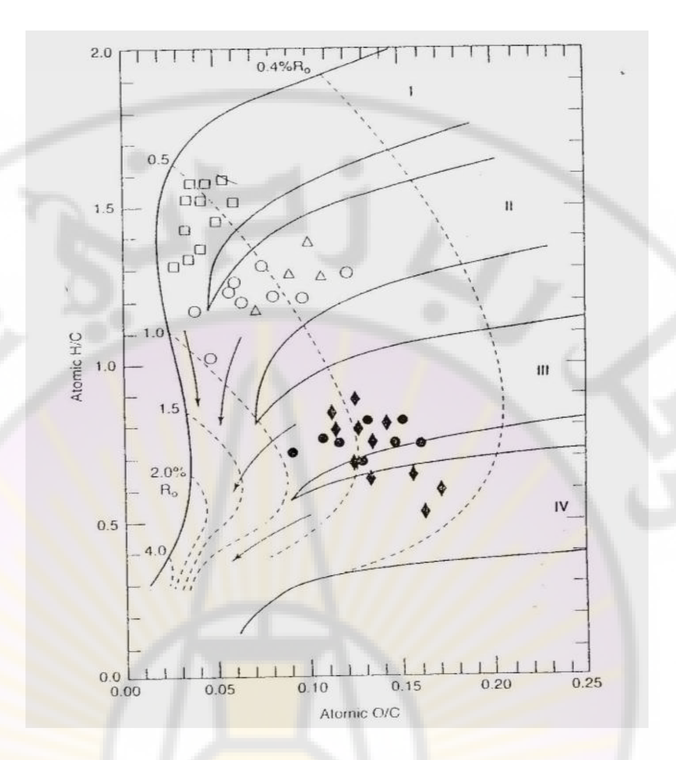
إن قدرة الكيروجين III على توليد النفط محدودة جداً، ولكنه يمكن أن يولد كميات هامة من الغاز، إذا طمر إلى أعماقٍ مناسبة.

4 – الكيروجين IV: يحتوي هذا النوع بشكل رئيس على جزيئات عضوية معاد تشكلها (Reworked)، ومواد عضوية، ذات أصل متنوع، ومؤكسد بشدة.

يمكن للكيروجين IV أن ينتج كميات قليلة من ثاني أكسيد الكربون، والماء، ولكنه لا يستطيع أن يولد من المواد الهيدروكربونية سوى كمياتٍ ضئيلة من الميتان.

الجدول (3–3). النسب الذرية H/C ، و O/C في الأنواع الأربعة من الكيروجين.

نوع الكيروجين	$\frac{H}{C}$	$\frac{O}{C}$
I	١ – ١,٩	٠,٠٢ – ٠,١
II	٠,٨ – ١,٥	٠,٠٢ – ٠,٢
III	٠,٥ – ١	٠,٠٢ – ٠,٤
IV	٠,١ – ٠,٦	٠,٠١ – ٠,٣



الشكل (3–21) مخطط فان كريفلن تظهر فيه الأنواع الأربعة من الكيروجين عند مستويات نضج مختلفة.

3–7– الفحم:

يعرف الفحم بأنه صخر قابل للاحتراق، يحتوي على أكثر من 50 % وزناً، وأكثر من 70 % حجماً من المواد العضوية، التي تشكلت نتيجة التراص، والتصلب، والتحولات البيوكيميائية، والحرارية لأنواع مختلفة من البقايا النباتية المفككة.

يشكل وجود البقايا النباتية، بالإضافة إلى إمكانية تتبع مراحل انتقالية بين ترسبات المادة النباتية، والخث، واللجنيت، وحتى الانتراسيت، دليلاً قاطعاً على الأصل النباتي للفحم.

يتكون الفحم من الناحية الكيميائية من ثلاثة عناصر رئيسة هي الكربون، والأكسيجين، والهيدروجين، بالإضافة إلى كميات ثانوية من الكبريت، والنيتروجين، والشوائب الفلزية التي تبقى بعد حرق الفحم على شكل رماد.

على الرغم من أن الكبريت الأولي يوجد في الفحم بنسبٍ ضئيلة جداً، فإنه يمكن لبعض الفحوم أن تحتوي على نسبٍ هامة من هذا العنصر، ويعود ذلك إلى وجود البيريت المبعثر، وتعد هذه الظاهرة من الأمور غير المرغوب بها، لأنها ستؤدي عند احتراق الفحم إلى انطلاق الدخان الكبريتي.

يعد وجود النيتروجين في الفحم(على الرغم من نسبه الضئيلة) هاماً من الناحية الاقتصادية، وذلك لكونه يساعد في إنتاج الأمونيا، كمنتج جانبي في صناعة الفحم – غاز.

يتكون الفحم من مكونات عضوية دقيقة، يمكن تمييزها مجهرياً، وهي تشبه الفلزات، المكونة للصخور، ولكنها تتميز بأنها غير مبلورة، والمكونات الثلاثة الرئيسة في الفحم هي، حسب تناقص نسب الهيدروجين فيها:

1 – اللبتينيت (Liptinite) .

2 – الفترينيت (Vitrinite) .

3 – الأنرتينيت (Inertinite) .

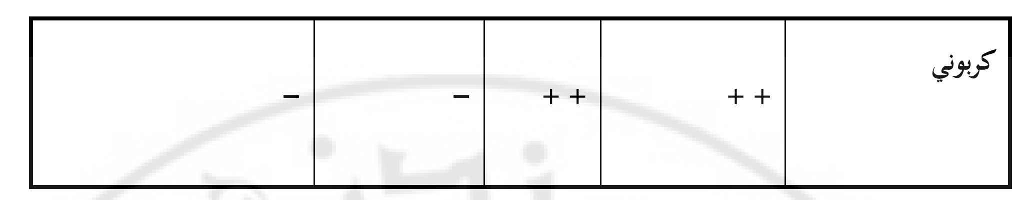
وقد تم تمييز نفس هذه المركبات في الكيروجين المبعثر في الصخور الرسوبية .

يعود الفرق في تركيب، ومواصفات الأنواع المختلفة من الفحوم إلى عاملين رئيسين، هما:
1 – درجة التحول، التي تعرضت لها المادة العضوية.

2 – نوعية المادة العضوية الأصلية، التي نشأ عنها الفحم .

الجدول (3–4) العصور الرئيسة لتشكيلات الفحم في العالم .(Tissot and Welte,1978).

العمر	أمريكا الشمالية	أوربا	الشرق الأقصى	نصف الكرة الجنوبي
بليوسين	+ (الاسكا)	+	–	–
ميوسين	–	+ +	–	+(أستراليا)
ايوسين	+ +	+	+ +	–
كريتاسي	+ +	–	+ + (اليابان)	+ +
جوراسي	–	–	+ +	+ +(أستراليا)
ترياسي	–	+	–	+ +(أستراليا)
برمي	–	–	–	+ +(كل أراضي غندوانا)



كربوني	+ +	+ +	−	−

حيث:+ + =وفرة كبيرة جداً من الفحوم . + =فحوم وافرة . − =غياب تشكيلات الفحم.

يوجد الفحم في مختلف الأحقاب الجيولوجية، وذلك اعتباراً من الباليوزوي، وحتى الرباعي، وينتشر في مناطق مختلفة من العالم، كما هو واضح من الجدول (4).

تدعى التغيرات، التي تتعرض لها المادة النباتية باتجاه تشكّل الفحم بالنضج (Maturation)، ويمكن التمييز هنا بين مرحلتين:

1 – مرحلة الخث (Peat stage):

تتعرض المادة النباتية في هذه المرحلة إلى تفكك بيوكيميائي، حيث تبدأ العمليات البيوكيميائية، والجيوكيميائية، بتغيير مواصفات البقايا النباتية، منذ لحظة ترسبها، وتكون الظروف المؤكسدة، هي المسيطرة على السطح، ولكن بعد التعمق، الناجم عن إضافة تراكمات إضافية من البقايا المترسبة، تتحول قيم PH تدريجياً من معتدلة خفيفة الحموضة على السطح، إلى حامضية مع زيادة العمق، وتسود الظروف المرجعة، كما تتناقص شدة النشاط الميكروبي بشكل سريع.

2 – مرحلة الطمر (Burial stage):

تتأثر المواد في هذه المرحلة بضغط الرسوبيات التي تعلوها، وبارتفاع درجات الحرارة، مما يؤدي إلى تحولها من الخث باتجاه الفحم، ويطلق مصطلح التفحم(Coalification) على عملية التغير الكيميائي، والفيزيائي تحت تأثير الحرارة، الضغط، والزمن، التي تتعرض لها المواد العضوية، والتي عانت من تشكل الخث، وتدعى السلسلة اعتباراً من الخث،

مروراً باللجنيت، وحتى الانتراسيت بسلسلة التفحم(Coal series)، ويطلق على موقع أي نوع من الفحم في هذه السلسلة بمرتبة هذا النوع، وكلما ازدادت درجة التفحم، كلما ازدادت مرتبة الفحم، وهكذا فإن اللجنيت يتميز بمرتبة منخفضة جداً، بينما يتميز الانتراسيت بمرتبة مرتفعة جداً.

تختلف الخصائص الفيزيائية، والتركيب الكيميائي لكل فحم باختلاف مرتبته، وذلك كاختلاف القيمة الحرورية(Calorific value)، والطاقة الكامنة في توليد الغاز ..الخ. وبالتالي فإن معرفة مرتبة الفحم تساعد في تقدير الاستخدامات الممكنة له.

يميز في العلاقة مع المادة العضوية الأصلية بين صفين رئيسين من الفحوم، هما: الفحوم الهيومية(Humic Coals)، والفحوم السابروبيللية(Sapropelic coals).

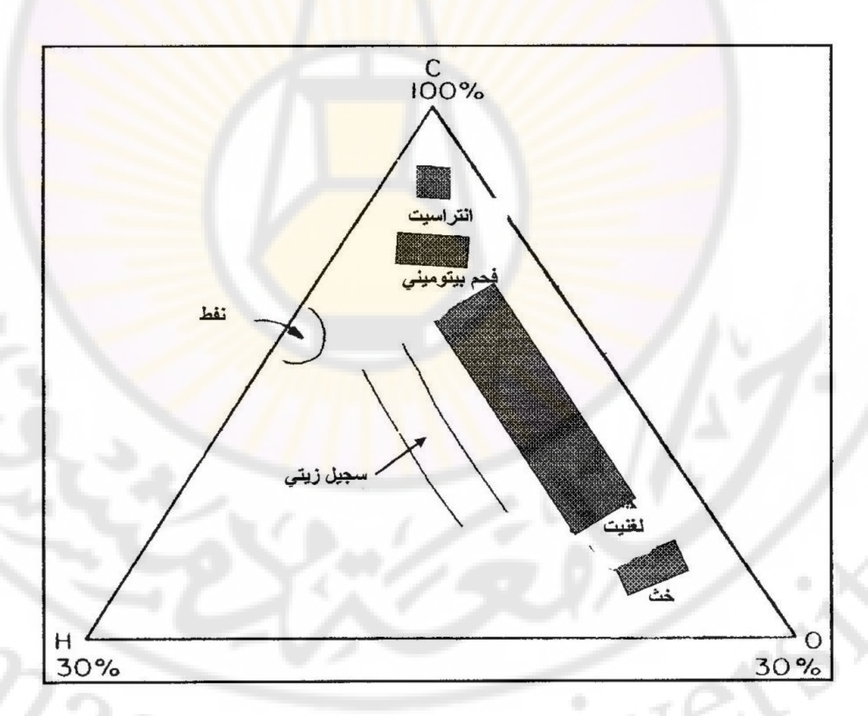
أ – الفحوم الهيومية:

يشكل هذا النوع من الفحوم أكثر من 80 % من فحوم العالم، ويشكل الفيترينيت أكثر من 70 % من مكوناته، ويضم كلاً من الخث الخشبي(Woody peat)، اللجنيت(Lignite)، والفحم البيتوميني(Bituminous coal)، والانتراسيت(Anthracite).

تتشكل الفحوم الهيومية في أوساط مؤكسدة، وهي تدين بأصلها إلى النباتات القارية، وتشتق المادة العضوية الهيومية من الخلايا، والجدر النباتية، التي تتكون بمعظمها من اللغنين(Lignin)، والسيللولوز(Cellulose)، وحموض العفص الأروماتية(Aromatic tannis)، وتتسرع عمليات التحول إلى هيوم(جزء الخث الذي ينحل بالمذيبات الأساسية مثل KOH, NaOH) بوجود كل من الأكسيجين والحرارة، كما في المناخات الاستوائية.

يتحلل السيللوز بسرعة أكبر من اللغنين، لذلك فإن معدل السيللوز إلى اللغنين ينخفض باستمرار مع تقدم عمليات التحول، وبالتالي فإنه وإن كان يمكن للخث أن يحافظ على بعض السيللوز، فإن هذا الأخير يغيب نهائياً عن اللجنيت.

إذا قمنا بتمثيل الفحوم على مخطط ثلاثي، تحتل رؤوسه العناصر الثلاثة الرئيسة المكونة للفحم، وهي الكربون، والأكسيجين، والهيدروجين(الشكل3-22)، فإن سلسلة الفحم لا تحتل أكثر من حزام ضيق، يدعى حزام الفحم، وكما نلاحظ من هذا المخطط فإن نسبة الكربون تزداد مع ازدياد مرتبة الفحم، بينما العكس هو الصحيح بالنسبة للأكسيجين.



الشكل(3-22). مخطط ثلاثي يبين سلسلة الفحم، والعلاقة بين كل من الفحم، السجيل الزيتي، والنفط.

يشكل الجزء الأعظم من ذرات الكربون في الفحم الهيومي حلقات أروماتية تزداد كثافتها مع ازدياد عمق الطمر، وازدياد درجات الحرارة.

تؤدي التغيرات التي تحصل على المواد العضوية إلى تشكل سلسلة من الفحوم الهيومية، التي تختلف مواصفاتها باختلاف مراتبها، ويتمثل الاتجاه الرئيس في عمليات التفحم بازدياد نسبة الكربون في المادة العضوية المكونة للفحم.

تتمثل أهم التغيرات التي تحدث مع تقدم مراحل التفحم(الشكل3-23) بما يلي:

1 – نقص نسبة المواد الطيارة.

2 – نقص نسبة الأكسيجين، والنيتروجين، والهيدروجين.

3 – نقص الرطوبة.

4 – نقص نسبة النظير ^{13}C.

5 – نقص المسامية.

6 – ازدياد شدة الطاقة الانعكاسية للفيترينيت، وهي تعد أحد أكثر المؤشرات استخداماً في التعرف على درجة التفحم(الشكل3-24) .

7 – ازدياد نسبة المركبات الأروماتية.

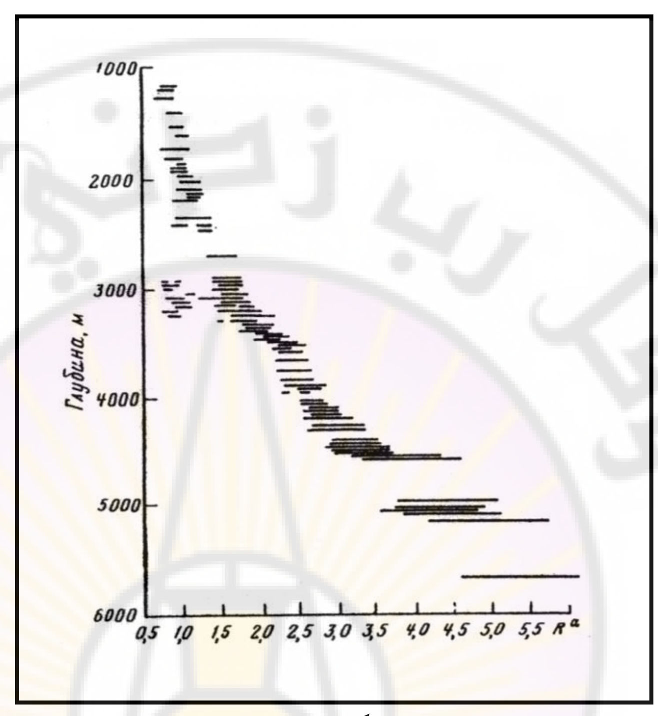
8 – ازدياد نسبة الكربون الثابت.

9 – ازدياد الكثافة.



الشكل (3–23) مخطط سلسلة الفحوم الهيومية حتى الانتراسيت .

تزداد نسبة الكربون العضوي بشكل كبير عند الانتقال من مرحلة الخث(51,47 – 53,59 %) إلى مرحلة الإنتراسيت(91.44%)(الجدول3–5)،مع العلم بأن نسبة الكربون الثابت يمكن أن تصل في الانتراسيت إلى98 %، وهي بشكل عام تتراوح بين 92 و 98 %، وهو يعد من أجود أنواع الفحوم، حيث يحترق بشدة مطلقاً طاقة حرارية عالية.



الشكل (3–24) العلاقة بين شدة الطاقة الانعكاسية للفيترينيت، وعمق الرسوبيات في حوض لوتارينغكسكي حسب ب . ألبيرن (عن كارتسوف، 1978).

يمكن أن نلاحظ من خلال الجدول(3-5) أيضاً وجود ميل عام لازدياد درجة التفحم مع ازدياد العمر الجيولوجي، فالفحوم التابعة لعمر الكربوني هي بشكل عام من النوع البيتوميني، والانتراسيت، بينما يغلب على معظم فحوم كل من العمرين الثلاثي، والرباعي اللجنيت، والخث، لكن يجب الإشارة إلى أن هذه القاعدة عامة، وليست مطلقة.

الجدول (3–5). التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفحوم (% وزناً) .

نوع الفحم	العمر	C	H	$O+N$	رماد
خث الغابات	الرباعي	**51,47**	**5,96**	**32,68**	**9,67**
خث المستنقعات	الرباعي	**53,59**	**6,33**	**27,84**	**12,24**
لجنيت (ألمانيا)	الثلاثي	**57,28**	**6,03**	**36,16**	**0,59**
الفحم البني (ألمانيا)	الثلاثي	**61,20**	**5,17**	**21,28**	**12,35**
الفحم الوقاد (لانكاشير)	الكربوني	**80,07**	**5,53**	**10,2**	**2,7**
فحم هيومي بيتوميني (شمال شرق بريطانيا)	الكربوني	**83,47**	**6,68**	**9,59**	**0,2**
إنتراسيت (جنوب ويلز)	الكربوني	**91,44**	**3,66**	**2,79**	**1,52**

ب– الفحوم السابروبيلية:

تشكل الفحوم السابروبيلية أقل من 10 % من فحوم العالم، وإذا كانت الفحوم الهيومية تدين بأصلها إلى النباتات العليا فإن أصل الفحوم السابروبيلية يعود إلى التراكمات العضوية الناتجة عن تراكم الأبواغ، وغبار الطلع، وراتنجات المواد النباتية، والبقايا العضوية في البيئات المستنقعية، أو في الأجزاء الهادئة من البحيرات من إشنيات، وبلانكتونات، حيث تتراكم لتشكل أوحالاً مائية (Watery ooze) تدعى السابروبيل.

تختلف الفحوم السابروبيلية عن الهيومية بغناها الكبير نسبياً بمنتجات تحول المواد الليبيدية، لذلك نجد أنها أكثر غنىً بالهيدروجين، ويمكن لهذه الفحوم أن تعطي كميات كبيرة نسبياً من المنتجات السائلة(القطران الأولي) الشبيهة ظاهرياً بالنفط.

تتميز الفحوم السابروبيلية أيضاً بأنها تتكون بشكل رئيس من بنيات بارافينية، ونفتينية، حيث تزيد نسبة هذه البنيات في هذا النوع من الفحوم مرتين، أو ثلاث مرات على نسبتها في الفحوم الهيومية.

تشكل الرياح الحاملة للأبواغ، وبقايا الإشنيات السطحية العامل الرئيس المشارك في تشكيل السابروبيل، الذي يتحول أخيراً مع ازدياد عمق الطمر إلى ما يدعى فحم المستنقعات الرئيس(Bog head coal)، و الفحم الوقاد(Cannel coal).

تبلغ النسبة الذرية للهيدروجين إلى الكربون في الفحوم الهيومية حوالي 0,8، وفي الفحم الوقاد 1,2، وفي فحم المستنقعات الرئيس 1,5.

يشير المصطلح غيتجا Gyttja إلى أية رسوبيات غنية بالمادة العضوية، ترسبت في أوساط مائية مفتوحة، بينما يتشكل السابروبيل في الأوساط الفقيرة بالأكسيجين، أو الخالية منه.

توجد أعظم التراكمات من المادة العضوية في المستنقعات الساحلية (Costal swamps)، ذات المساحات الخضراء الواسعة، وعندما تترسب كميات كبيرة من هذه النباتات في البحيرات الضحلة، والهادئة، وذات المياه العذبة إلى خفيفة الملوحة، فإنها تؤدي إلى انخفاض قيمة PH الوسط إلى 3,5 – 4، وتكون الفعالية الميكروبيولوجية في مثل هذه الظروف منخفضة إلى درجة أن الترسب العضوي يفوق التفكك الميكروبيولوجي، مما يؤدي إلى تشكل طبقة من الخث، مكونة بشكل كامل تقريباً من

مادة عضوية نقية، ومع استمرار الظروف المناسبة يمكن أن تتشكل سماكات كبيرة من الخث، التي قد تتحول فيما بعد إلى فحوم تغطي مساحات واسعة، وخاصة عندما يستمر تشكل المستنقعات خلف خط الشاطئ المتراجع.

3-8-المؤشرات العضوية(أو الحيوية) Biological Markers

3-8-1-مقدمة:

المؤشرات العضوية هي عبارة عن مركبات عضوية في الرسوبيات، أو الصخور، أو النفط الخام يمكن تتبع بنيتها، أو هيكلها الكربوني إلى الخلف من الناحية الزمنية للوصول إلى الكائن الحي الذي أتت منه؛وهي عبارة عن مستحاثات دقيقة تقل أقطارها عادةً عن 30 نانو متر، وذات تنوع كبير في بنياتها المجسمة(Stereochemistry)، التي تعبر عن الانتظام الخاص للذرات في بنياتها، وبسبب هذا التنوع الكبير فإن المؤشرات العضوية تربط منشئياً، بمجموعات محددة من النباتات أو الحيوانات، أو البكتريا.

من الجدير ذكره أنه لا تنسب جميع المركبات الموجودة أصلاً في الكائن الحي إلى المؤشرات العضوية، ولكي يمكن للمركب أن يصبح في عداد المؤشرات الحيوية فإنه لا بد أن يحقق الشرطين التاليين:

1- أن يتواجد في الكائن الحي بتركيز مرتفع إلى حدٍ كافٍ حتى يمكن اكتشافه بعد كل التغيرات التي تطرأ على المادة العضوية وصولاً إلى البترول.

2- أن تكون بنية المؤشر الحيوي ثابتة إلى حدٍ كافٍ لكي تتمكن من النجاة من التغيرات التي تطرأ على المادة الحية وصولاً إلى البترول.

على الرغم من أن كثيراً من المؤشرات العضوية لا يمكنها النجاة من الطريق الطويل لعمليات التحول حتى تشكل البترول، وما بعد تشكله، فإن معظمها يمكن استخدامه في

تتبع التاريخ الجيولوجي للبترول اعتباراً من المادة الحية، مع العلم بأن المركبات الأكثر تعقيداً، كالستيرانات والهوبانات ذات الأربع والخمس حلقات، تقدم أكثر المعلومات عن التاريخ الجيولوجي، وبالتالي فإنها تستخدم في تقييم نضج النفط الخام، وفي دراسات المضاهاة؛ ومن المؤشرات الهامة أيضاً البارافينات النظامية، والإيزوبرونيئيدات، كالبريستان والفيتان، والكاروتينوئيدات(Carotanoids)، والبورفيرينات.

تم اكتشاف بضعة مئات من المؤشرات الحيوية في النفوط، والصخور، والرسوبيات، تمتد جميعها تقريباً من حيث منشؤها على طول طريقين من التركيب الحيوي(Biosynthetic)، وجدا منذ زمن البروتيروزوي، يتضمن الطريق الأول تكاثفاً لبنيات حمض الخل ثنائي الكربون(CH_3CO_2H)، تتحكم به الأنزيمات(Enzyme-controlled)، ليشكل سلاسل كربونية طويلة من مضاعفات العدد 2، على سبيل المثال C14, C16, C18، بينما يتضمن طريق التركيب الحيوي الثاني بلمرة الأيزوبيرين، ذو حجر البناء الأساسي في بنيته C5، الذي يخضع لتكاثف متكرر بواسطة مركب يسمى إيزو–بنتينيل بيروفوسفات(Isopentenyl pyrophosphate)ليشكل ايزوبرونيئيدات كثيرة التفرعات والحلقات من مضاعفات العدد 5 لذرات الكربون، على سبيل المثال C10,C15,C20..إلخ. تدعى المركبات التي تتكون من وحدات الكربون الخماسية هذه ، إيزوبرونيئيدات، تربينوئيدات أو إيزوبنتينوئيدات(Terpenoids, isoprenoids, or isopentenoids)، مع العلم بأنه يوجد في الطبيعة تربينوئيدات متعددة تحتوي على عدد هائل من وحدات الإيزوبيرين، يمكن أن تصل حتى 1000 وحدة كما في الكاوتشوك وأشجار المطاط.

3–8–2– الدورية الفردية والزوجية في المركبات الهيدروكربونية السلاسلية المستقيمة:

من الأمور المثيرة للاهتمام في عمليات التركيب الحيوي للمواد الهيدروكربونية هي قدرة الكائن الحي على تنظيم طول السلسلة الكربونية، والكمية المطلوبة من المواد الهيدروكربونية غير المشبعة، وذلك وفقاً لحاجة جسمه، وللبيئة التي يعيش فيها، فالكائنات الحيوانية البحرية تحتاج إلى المواد الدسمة السائلة(الليبيدات)، من أجل تخزين الغذاء، وعزل أجسامها، والطفو في الماء، لذلك فإن عمليات التركيب الحيوي فيها تركز بشكل رئيس على تركيب البارافينات السائلة والأوليفينات حتى C31، بينما تحتاج النباتات البرية إلى الشموع الصلبة، وذلك لتمنع المياه من مغادرة أجسادها، ولتقلل من الأذى الميكانيكي الذي يمكن أن تتعرض له، وكذلك من الأذى الذي يمكن أن يلحق بها من مهاجمة الحشرات والفطريات، لذلك فإنها تركّب بشكلٍ رئيس المواد الهيدروكربونية الشمعية حتى C37، مع العلم بأن الشموع تحتوي أيضاً على أسترات(نواتج تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الكحوليات أو الفينولات)، وأن وجود الشموع في النفط الخام يعود بشكلٍ كلي تقريباً إلى النباتات البرية.

3-8-2-1-السلاسل البارافينية النظامية ذات الأعداد المفردة:

بينت الدراسات أن السلاسل البارافينية التي تركبها النباتات تتكون بمعظمها من سلاسل فردية(ذات عدد ذري كربوني مفرد)،بالإضافة إلى مركبات كحولية و حمضية زوجية العدد الكربوني، وعلى الرغم من وجود البارافينات الزوجية، وكذلك الحموض والكحول الفردية، فإن هذه المركبات لا تمثل إلا مقداراً ضئيلاً جداً، وقد تبيّن أن النسبة العظمى من البارافينات في ليبيدات نباتات اليابسة تتكون بالتحديد من الأعداد الكربونية الفردية الواقعة بين C21 و C37، وخاصة بين C27 و C31، و يزداد العدد الكربوني كلما كانت النباتات بحاجة إلى حماية أكبر من ضياع الماء، وذلك كما في نبات الصبار الذي يسيطر فيه العدد الكربوني C35. وبالمقارنة مع النباتات البرية فإن الإشنيات البحرية تركّب بارافينات مستقيمة ذات أعداد كربونية فردية أقل، حيث يسيطر فيها على

وجه التحديد الأعداد الكربونية الفردية بين C15 و C21. وقد تبين أن الأعداد الكربونية الفردية المسيطرة في السلاسل البارافينية المستقيمة في الأعشاب البحرية، وفي الشواطئ ذات المياه المالحة، تقع بين البارافينات المسيطرة في الإشنيات البحرية، وفي نباتات اليابسة حيث تسيطر بشكلٍ رئيس الأعداد الفردية بين C21 و C25. وبالمقارنة مع ما سبق فإن الأعداد الكربونية الفردية في البارافينات المستقيمة لا تسيطر في ليبيدات البكتريا، باستثناء أنواع قليلة من البكتريا، يسيطر فيها العدد الكربوني C17.

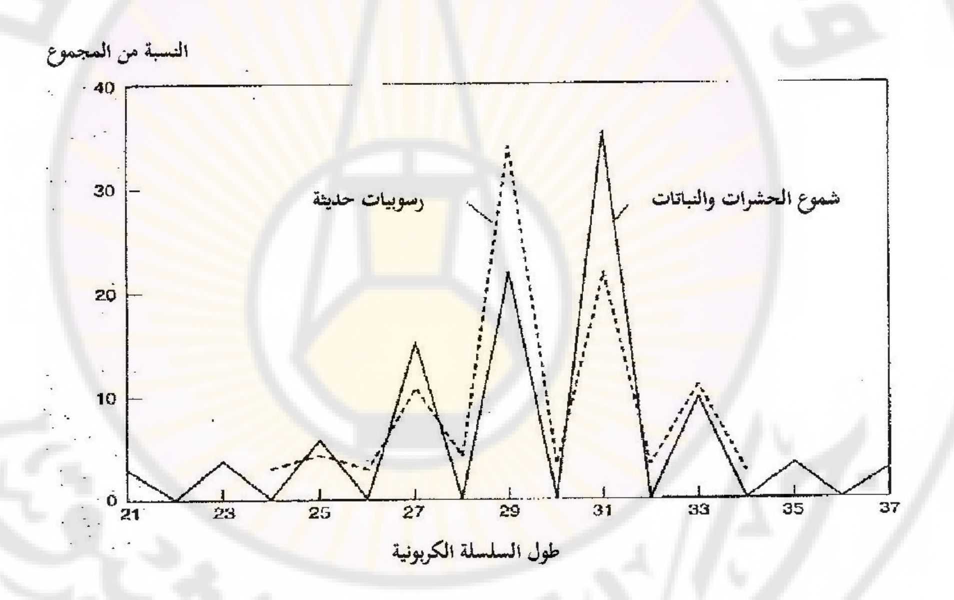
بالإضافة إلى ما سبق، فإن كميات الإيزوبرونيئيدات ضئيلة جداً إن كان ذلك في نباتات اليابسة أم في النباتات البحرية، وذلك على العكس من الليبيدات في بعض أنواع البكتريا، وفي البلانكتونات الحيوانية(Zooplankton)، التي تحتوي على نسبٍ مرتفعة من البريستان، و السكوالين(Squalene)، و الإيزوبرونيئيدات الأخرى.

تقوم البكتريا بتعديل المادة العضوية في الرسوبيات، ولكنها لا تؤثر بشكلٍ هام على سيطرة الأعداد الكربونية الفردية في السلاسل البارافينية الآتية من اليابسة.

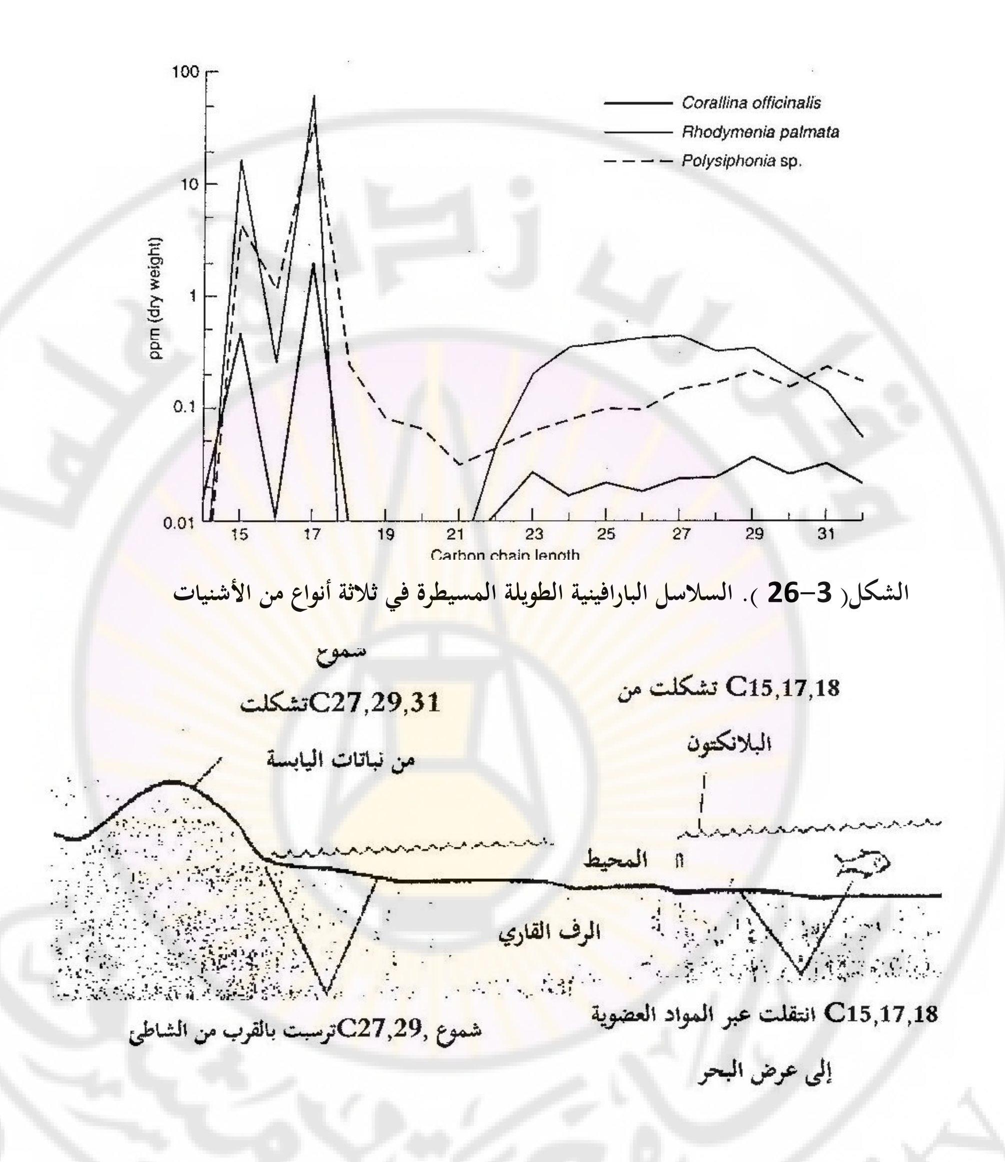
يبين الشكل (3-25) مقارنة بين السلاسل الكربونية المسيطرة في كل من شموع نباتات اليابسة والحشرات من جهة، وفي الرسوبيات الحديثة من جهةٍ أخرى، حيث نلاحظ أن هناك تشابهاً في سيطرة الأعداد الفردية في كلٍ منهما، وبشكلٍ خاص بين C27 و C31. ولا نلاحظ في هذا الشكل أثراً للأعداد الزوجية وذلك بسبب نسبها الضئيلة جداً التي لم يستطع الكروماتوغراف إظهارها. أما في الإشنيات الحمراء فإن الأعداد الكربونية الفردية المسيطرة في البارافينات المستقيمة تقع بشكلٍ رئيس بين C15 و C19، وذلك كما هو واضح في الشكل (3-26)، الذي يبين السلاسل البارافينية المستقيمة المسيطرة في ثلاثة أنواع من الإشنيات الحمراء، بينما لا توجد فروقات واضحة بين نسب الأعداد الزوجية والفردية بين C27 و C31.

يلخّص الشكل(3–27) الفرق بين الأنواع البارافينية المستقيمة المضافة إلى الرسوبيات من النباتات القارية ومن الأحياء البحرية.

تأتي السلاسل البارافينية الفردية بين C27 و C31 في الشموع البارافينية الموجودة في البترول بشكلٍ رئيس من المادة العضوية المنقولة إلى الرسوبيات من اليابسة، بينما يعود أصل البترول الذي تسيطر فيه الأعداد البارافينية الفردية بين C15 و C19 بشكلٍ رئيس إلى الكائنات المائية.



الشكل(3–25). النسب المئوية للسلاسل البارافينية المستقيمة ذات الأطوال المختلفة في كلٍ من الرسوبيات الحديثة، وفي شموع النباتات و الحشرات.



الشكل(3–26). السلاسل البارافينية الطويلة المسيطرة في ثلاثة أنواع من الأشنيات

الشكل(3–27). المساهمة الرئيسة للسلاسل البارافينية المستقيمة الآتية من كائنات اليابسة والبحر في الرسوبيات.

وجد كل من Bray و Evans(1965) أن هناك انخفاضاً في معدل البارافينات الفردية إلى الزوجية بين C25 و C33، عند الانتقال من الرسوبيات الحديثة إلى القديمة،

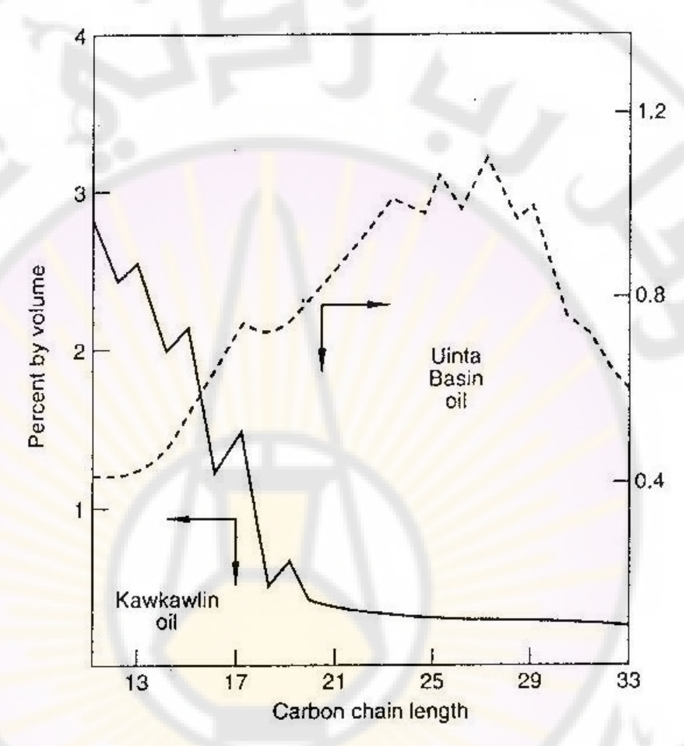
ثم إلى النفط الخام، واستنتجا أن هذا المعدل ينخفض مع تقدم نضج المادة العضوية في طريق التحول إلى البترول، وتوصلا إلى أنه يمكن استخدام هذا المعدل في الدراسات في تقدير مراحل النضج، وبالتالي ابتكرا ما يسمى دليل الأفضلية الكربونية CPI (Carbon preference index) بين C25 و C33، حيث تعد المادة العضوية ناضجة عندما تتمكن من توليد كميات كافية من المواد الهيدروكربونية لإنقاص قيم CPI حتى القيم الموجودة في النفط الخام التي تتراوح بين 0.9 و 1.3،وتحسب قيم CPI من خلال العلاقة التالية:

$$CPI= (\%C_{25}\text{-}C_{33}\ odd+ \%C_{23}\text{-}C_{31}\ odd)/2(\%C_{24}\text{-}C_{32}\ even)$$

3-8-2-2- مشاكل في حساب CPI:

يمكن عند حساب قيم CPI من خلال العلاقة السابقة مصادفة بعض المشاكل ؛ تتمثل إحداها في اختلاف مصادر المواد العضوية الموردة إلى الرسوبيات، فالعدد الكربوني المسيطر في معظم الكائنات المائية يقع ضمن مجال الأوزان الجزيئية المنخفضة، وليس بين C25 و C33، وبالتالي فإن قيم CPI فيها قريبة من 1، أي أن قيم CPI في الرسوبيات التي تحتوي فقط على مادة عضوية بحرية ستكون قريبة من 1 على السطح وفي كل الأعماق، وذلك على العكس من قيمها في نباتات اليابسة التي يمكن أن تصل إلى 20، وستكون هذه القيم في أية عينات فيها مساهمة من اليابسة أكبر من القيمة 1 بمقادير هامة، وبالتالي يمكن أن يؤثر منشأ المادة العضوية(مائي، يابسة، مختلط) على قيم CPI في النفط الخام الناتج منها، وهذا ما يمكن أن نلاحظه واضحاً من الشكل(3-28)، حيث نلاحظ أن هناك ارتفاعاً واضحاً في هذه القيم في نفط حوض Uinta الشمعي(waxy oil)، والذي تشارك المنقولات من اليابسة(الأبواغ وغبار الطلع..) بنسبة هامة في تشكله، بينما لا تلاحظ أية سيطرة للسلاسل البارافينية الفردية في المجالات الجزيئية

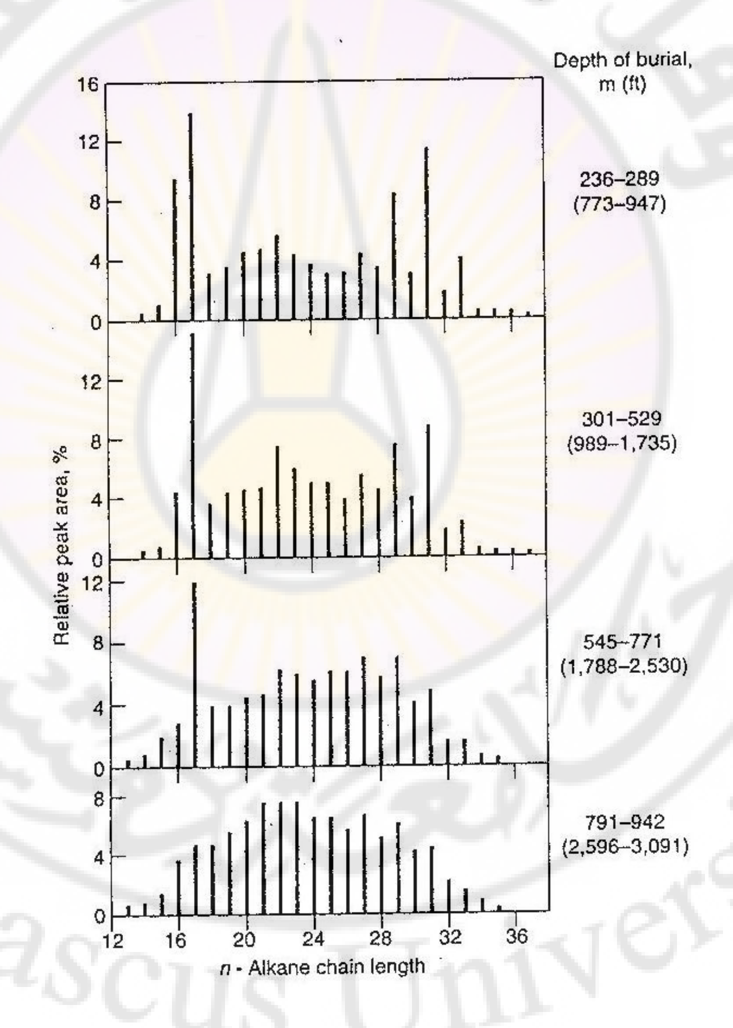
المرتفعة(<C25) في نفط Kawkawlin ذ المنشأ البحري، الذي تلاحظ فيه سيطرة السلاسل البارافينية الفردية في المجال C13 –C19، التي تؤكد أصله البحري.



الشكل(3–28). الأفضلية الفردية للعدد الكربوني ضمن السلاسل البارافينية المستقيمة القصيرة في نفط Kawkawlin ذي الأصل البحري في ميتشيغان، والسلاسل الطويلة في نفط حوض Uinta في Utah ذات الأصل غير البحري.

يلاحظ في العديد من عينات الشيل وجود سيطرة للسلاسل البارافينية الفردية في كلٍ من مجالات الأوزان الجزيئية الصغيرة والكبيرة، وذلك كما هو ملاحظ في الشكل(3–29)، حيث نلاحظ سيطرة واضحة لكلٍ من C17، و C31، في العينة الأقل عمقاً، وهذا يؤكد تنوع مصادر المادة العضوية هنا، حيث يمكن أن يعود مصدر C17 إلى بلانكتونات بحيرية، أو بكتريا، بينما يرجع مصدر C31 إلى نباتات اليابسة. لكننا نلاحظ أن هناك

تناقصاً في أفضلية السلاسل الفردية مع العمق، حتى تصبح ملاحظتها صعبة في أعمق العينات(مع الأخذ بعين الاعتبار أن العمق المدون يمثل العمق الحالي لأخذ العينة، وليس شرطاً أن يمثل أكبر عمق وصلت إليه العينة خلال تاريخها الجيولوجي). إن التراجع في أفضلية الأعداد الكربونية الفردية في السلاسل البارافينية المستقيمة يعود إلى عمليات التكسير الحراري التي تزداد مع العمق.



الشكل(3–29).التركيز النسبي للألكانات المستقيمة ضمن المجال C14– C36 في البارافينات المستخلصة من سجيل الوادي الأخضر في كولورادو

3-8-2-3- السلاسل البارافينية المستقيمة الزوجية:

تتميز البيئات الكربوناتية الفقيرة بالأكسجين، والرسوبيات الحاوية على متبخرات بسيطرة الأعداد الكربونية الزوجية في السلاسل البارافينية المستقيمة في المجال C20-C30، وتظهر هذه السيطرة في الظروف المرجعة أثناء الدياجينيز؛ يعود سبب هذه الظاهرة إلى أن الكائنات الحية تشكل بشكلٍ رئيس سلاسل كربونية زوجية، وهي تحتوي عادةً في نهاياتها على مجموعات وظيفية كالحموض والكحول. يمكن أن تحدث في البيئات المؤكسجة وتحت المؤكسجة إزالة لثاني أكسيد الكربون من الكحول والحموض، مما يؤدي إلى تحول السلاسل الكربونية الحمضية أو الكحولية الزوجية إلى سلاسل هيدروكربونية فردية؛ لكن الأكسجين يزال من الكحول والحموض في البيئات شديدة الإرجاع على شكل ماء(H_2O)، مما يؤدي إلى تشكل سلاسل هيدروكربونية بارافينية زوجية، وهذه الظروف كثيراً ما تترافق مع الصخور الكلسية الفوسفاتية المسيلسة، ومع الدولوميت.

على الرغم من أن السلاسل البارافينية الزوجية في المجال C20- C32 تصادف بشكلٍ رئيس في البيئات الفقيرة بالأكسجين، فإن الحال ليس كذلك بالنسبة للسلاسل الزوجية في المجال C12- C24، التي يمكن مصادفتها في بيئات متنوعة: مؤكسجة، فقيرة بالأكسيجين، بحرية، وبحيرية؛ وهي تعد من منتجات البكتريا والكائنات الحية الدقيقة.

3-8-3- الكلوروفيل Chlorophyll:

يعد الكلوروفيل أكثر الصبغيات النباتية انتشاراً، وهو يتكون من اجتماع أربع حلقات بيرول(Pyrrole) ليكون بنية البورفيرين الأساسية، ثم يضاف إليها حلقات وسلاسل كربونية كالفيتول، الذي هو عبارة عن سلسلة إيزوبرونيئيدية تحتوي على 20 ذرة كربون، كما أن جزيء الكلوروفيل يحتوي على ذرة ماغنزيوم ترتبط مع ذرات النيتروجين في مركز الحلقات(الشكل3-30). يتعرض الكلوروفيل في الترب وفي الجهاز الهضمي للحيوانات

للحلمهة، ينتج عنها تشكل سلسلة كحول الفيتول($C_{20}H_{41}OH$). يمكن لهذا الفيتول أن يتعرض فيما بعد للاختزال مما يؤدي إلى تشكل الفيتان C_{20}، أو للأكسدة ثم إزالة ثاني أكسيد الكربون ليشكل البريستان(C_{19}). ينتشر المركبان الأخيران(الفيتان والبريستان) بشكلٍ واسعٍ في البترول وفي الرسوبيات، وهما يعدان من المؤشرات الحيوية الهامة.

يخسر الكلوروفيل أثناء الدياجينيز محتواه من الماغنزيوم تدريجياً، ويتم في معظم الأحيان إملاء الفراغ(مكان المغنزيوم) بالنيكل، أو النحاس، أو الفناديل(V=O)، مما يؤدي إلى ازدياد تركيز هذه العناصر أو المركبات، وخاصةً الفاناديوم والنيكل، في كلٍ من الكيروجين، والبيتومين، والنفط الخام. تسمى أيضاً البورفيرينات التي تحتوي على عناصر معدنية كالنيكل والفاناديوم والمنغنيز وغيرها البورفيرينات المعدنية (Metalloporphyrins)،أو الجيوبورفيرينات،أو البتروبورفيرينات(Petroporphyrins)، وهي ذات أهمية خاصة في ربط النفوط المعرضة للتفكك الحيوي مع صخورها المصدرية، أو مع نفوط خام أخرى، وذلك لأن التفكك الحيوي لا يؤثر بشكلٍ هام على نسب الأنواع البورفيرينية إلى بعضها وعلى محتواها من العناصر المعدنية. تستخدم تلك المعدلات كدلائل نضج.

الشكل(3–30). الكلوروفيل وخمسة من مشتقاته، بما فيها الفيتان والبرستان، حيث:

R: هيدروجين أو ألكيل. M: عنصر معدني كالفاناديوم والنيكل والحديد والنحاس والمنغنيز.

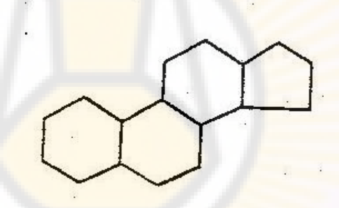
بما أن البريستان ينتج عن أكسدة الفيتول ومن ثم إزالة CO_2 منه (الشكل 3–30)، فإن معدل البريستان إلى الفيتان(Pr/Ph) يميل للارتفاع في البيئات المؤكسدة، كما في مستنقعات الخث، بينما يميل للانخفاض في البيئات المرجعة؛ يكون هذا المعدل عادةً أقل من 2 في النفط المتشكل من التتابعات الكربوناتية الفقيرة بالأكسيجين، بينما يتميز النفط المتولد من رسوبيات الدلتا، والبيئات البحرية بقيم Pr/Ph أكبر من 3؛ وبالتالي فإنه يمكن استخدام معدل البريستان إلى الفيتان للدلالة على بيئة الترسيب، إلا أن هذا الاستخدام يجب أن يؤخذ بحذر وذلك لعدة أسباب، أهمها:

1-يمكن للبريستان أن يتشكل من مصادر أخرى غير الفيتول.

2- يتأثر معدل البريستان إلى الفيتان بدياجينيز وكاتاجينيز المادة العضوية حيث ترتفع قيمه خلال الدياجينيز بسبب ازدياد نسبة البريستان المتشكلة من نزع ثاني أكسيد الكربون من حمض الفيتان(Phytanic acid)، لتصل حدودها العظمى عند بداية الكاتاجينيز، ثم تنخفض عندما تبدأ نتائج التكسير الحراري للكيروجين بالسيطرة.

3-8-5-الستيروئيدات C_{19} إلى C_{30} (Steroids)

لا تتبع بنيات الستروئيدات ومشتقاتها من الستيرانات(Sterane) قاعدة بنية الايزوبيرين، وبالتالي فهي لا تعد من التربينوئيدات، ولنتذكر أن البنية الأساسية للستيرانات تتمثل بثلاث حلقات نفتينية سداسية، وواحدة خماسية(الشكل3-31).



الشكل(3-31). الوحدة البنيوية الأساسية للستيرانات.

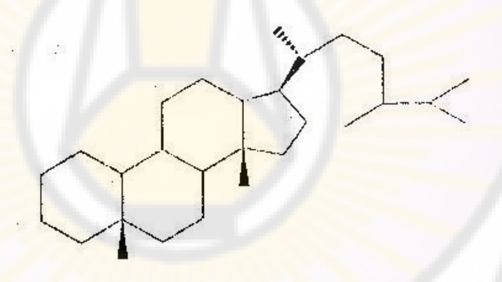
يوجد الستيرول(Sterol) في جميع المجموعات الحية الرئيسة، ولكن النشاط الميكروبي والتفاعلات الكيميائية منخفضة الحرارة يمكن أن تشكل منتجات كيميائية مبكرة تختلف نوعياتها باختلاف المنشأ أو بيئات الترسيب، مما يسمح باستخدامها في اكتشاف بصمة النفط الخام وربط البيتومين بمصدره وفي دراسات المضاهاة.

يتحول الستيرول بسبب النشاط الميكروبي والتفاعلات الكيميائية منخفضة الحرارة بعد موت الكائن الحي إلى ستانول، وستيرينات، وأخيراً ستيرانات(Stanols, sterenes,

and finally steranes). لا توجد الستيرانات في الكائن الحي أو في قاع البحر ولكن تركيزها في الرسوبيات يزداد مع ازدياد عمق الطمر.

يحتوي أكثر الستيرانات استخداماً في جيوكيمياء البترول على 27 إلى 29 ذرة كربون، مع العلم بأن تركيزC29 يزداد بازدياد نسبة مساهمة المادة العضوية أرضية المنشأ، وكذلك عندما يكون مصدر الستيرانات بعض الكائنات البحرية كالطحالب البنية.

يستخدم المعدل Diasterane/Sterane(الشكل3-32) أحياناً للتميز بين النفط المتولد في صخور كربوناتية، أو في صخور حطامية، حيث يشير المعدل المنخفض إلى التولد في صخور كربوناتية فقيرة بالطين، بينما العكس صحيح، لكن هذا المعدل مرتفع أيضاً في البيتومين الآتي من صخور كربوناتية فقيرة بالمادة العضوية.



الشكل(3-32). بنية الديستيران(Disterane).

3- 8- 6- المؤشرات العضوية الحاوية على الكبريت(Sulfur-Containing Biomarkers):

يحتوي معظم النفوط الخام بعض المركبات الكبريتية، وذلك باستثناء المتكثفات والنفوط الخام ذات المحتوى الشمعي المرتفع جداً. يمكن للنفوط ذات المحتوى الكبريتي المرتفع أن تأتي من بعض أنواع الكيروجين الحاوية على نسبٍ مرتفعة من المركبات الكبريتية، أو من

عمليات التفكك الحيوي للنفوط، حيث تميل هذه العمليات نحو إزالة انتقائية للمركبات غير الكبريتية.

تتشكل بعض المركبات الكبريتية في الكائنات الحية، فتحتوي البكتريا الكبريتية على سبيل المثال على 5-8% من الكبريت، كما تقدر نسبة الكبريت في الطحالب البنية والطحالب الحمراء بحوالي 0,7 و 0,1% على التتالي، ويمكن أن تصل إلى أكثر من 3%، ومع هذا فإنه يستبعد أن تكون الكائنات الحية مصدراً مباشراً للكميات الكبيرة من الكبريت، ومركباته المتنوعة في النفوط الخام، بالمقارنة مع كمياتها في الكتل الحيوية(Biomass).

بينت الدراسات التفصيلية لبنيات المركبات الكبريتية ومعدلات نظائر الكبريت فيها في النفوط الخام أن تفاعلات H_2S غير العضوي والمركبات السولفيدية المختلفة مع البنيات العضوية غير المشبعة في مراحل الدياجينيز المبكرة تشكل المصدر الرئيس للكبريت في الرسوبيات والنفوط الخام.

يقوم الحديد في بيئات الترسيب الحطامية بالتفاعل مع H_2S، مما يؤدي إلى تخفيض نسبة المركبات الكبريتية العضوية المتشكلة، بينما لا تحتوي الرسوبيات العضوية العميقة نسبياً كالكربونات، والدياتوميت، والشيرت المتطبق على الحديد الحطامي، وبالتالي تميل النفوط ذات نسب الكبريت المرتفعة للترافق مع الرسوبيات الكربوناتية، بينما تترافق النفوط ذات نسب الكبريت المنخفضة عادةً مع الرسوبيات الحطامية الأرضية.

من الجدير ذكره أنه تم التعرف على أكثر من 1500 مركب كبريتي يمكن نسبها مباشرةً إلى المؤشرات العضوية؛ تدرس هذه المركبات عادةً كدلائل محتملة على البيئات القديمة، وتقييم النضج، والتفكك الحيوي، ومضاهاة النفوط.

3– 8– 7– المؤشرات العضوية المستخدمة في جيوكيمياء البترول:

يلخص الجدول (3–6)المؤشرات الحيوية المستخدمة في جيوكيمياء البترول، وموادها المصدرية، أو بيئات الترسيب التي تشكلت فيها. يتم اكتشاف وجود هذه المؤشرات عادةً من خلال الكروماتوغراف الغازي والكتلي للمستخلصات العضوية من الصخور غير الناضجة.

الجدول(3–6). المؤشرات الحيوية كدلائل على المنشأ والبيئات القديمة

المؤشر الحيوي	المجال الكربوني	المصدر
n- alkanes		
CPI> 5	**C_{9-21}**	طحالب بحرية وبحيرية، تسيطر **$C_{15,17,19}$**
	C_{25-37}	شموع نباتات قارية، تسيطر **$C_{27,29,31}$**
CPI<1	**C_{12-24}**	منشأ بكتيري: بيئات مؤكسجة وغير مؤكسجة بحرية، بحيرية
	C_{20-32}	بيئات مالحة غير مؤكسجة: كربونات، متبخرات
Acyclic isopreneoids **Head to tail**		
Pristane	**C_{19}**	كلوروفيل، $\alpha - tocopherol$ بيئات مؤكسجة وتحت مؤكسجة
Phytane	**C_{20}**	كلوروفيل، فيتانيل إثير بيئات غير مؤكسجة، مالحة
Head to head	**$C_{25,30,40}$**	ليبيدات جدر الخلايا البكتيرية
Botryccane	**C_{34}**	بحيرات، أوساط قليلة الملوحة
Sesquiterpenoids		

Cadalene	C_{15}	نباتات برية
Diterpenoids		
Abietane, pimarane, kaurane, retene	$C_{19,20}$	صموغ نباتات عليا
Tricyclic terpanes	C_{19-45}	منتجات دياجينيزية للبكتريا، وليبيدات جدر خلايا البكتريا
Tetracyclic terpanes	C_{24-27}	تفكك بنتاسايكلك تريتيربينوئيدات
Hopanes	C_{27-40}	بكتريا
Norhopanes	C_{27-28}	بيئة بحرية غير مؤكسجة
2- and 3- methyl-hopanes	C_{28-36}	صخور كربوناتية
Benzohopanoids	C_{32-35}	بيئات كربوناتية
Hexahydrobenzohopenoide	C_{32-35}	بيئات غير مؤكسجة، كربونات وأنهدريت
Gammacerane	C_{30}	بيئات بحرية شديدة الملوحة
Oleananes, lupanes	C_{30}	أزهار نباتات من عمر الكريتاسي العلوي، والثلاثي
Bicadinane	C_{30}	صموغ أشجار عاريات البذور
$\beta - carotane$	C_{40}	بيئات قاحلة، شديدة الملوحة
Steranes	C_{19-23} C_{26-30}	يوكاريوت، نباتات، وحيوانات
24-n-propylsterane	C_{30}	رسوبيات بحرية
Dinosteranes	C_{30}	بيئات بحرية، من عمر الترياسي أو أحدث
4-methylsteranes	C_{28-30}	سوطيات بحرية وبحيرية

الفصل الرابع

تحولات المادة العضوية،و النضج الحراري للكيروجين

4–1– مقدمة:

تبدأ المواد العضوية اعتباراً من لحظة ترسبها في الأوساط التي كانت تعيش فيها، أو التي انتقلت إليها تعاني من تغيرات عديدة في بنيتها، وفي تركيبها الكيميائي، وذلك بهدف الوصول إلى أقصى درجة من الانسجام مع ظروف الوسط الذي توجد فيه. ويعد النشاط الميكروبي أحد العوامل الرئيسة في التحول بالقرب من السطح، لكن دور العامل البيوكيميائي يبدأ بالاضمحلال مع استمرار تعمق الرسوبيات، وتبدأ التغيرات الناتجة عن الحرارة بالظهور، وإذا ما تعرضت الرسوبيات الحاوية على الكميات، والنوعيات الملائمة من المواد العضوية إلى الظروف الحرارية المناسبة، فإنه سيكون بإمكانها أن تنتج كميات هامة من المواد البترولية، وذلك بسبب حدوث تفاعلات غير عكوسة تدعى تفاعلات النضج، أو النضج الحراري(Maturation)، ينتج عنها تكسر جزيئات صغيرة من بنية الكيروجين، تاركةً خلفها البقايا الأكثر مقاومةً؛ وعلى الرغم من أن تفاعلات النضج لا تتوقف بشكلٍ كاملٍ، حتى لو حصل تناقص شديد في الحرارة، إلا أن سرعة التفاعلات تتناقص، كلما تناقصت الحرارة، حتى تصبح قليلة الأهمية عندما تكون الحرارة أقل من درجة معينة، لكنه من الصعب تعيين الحدود الحرارية اللازمة لبداية المرحلة الرئيسة من النضج الحراري بشكل عام، وعلى مستوى الكرة الأرضية ككل، وذلك بسبب الدور الذي يمكن أن يؤديه الزمن، حيث يمكن للصخور القديمة أن تولد مواد هيدروكربونية ضمن درجات حرارة أقل من مثيلاتها في الصخور الأحدث.

تتناقص خلال النضج الحراري للكيروجين النسبتين الذريتين H/C، و O/C، و يخسر الكيروجين تدريجياً محتواه من كلٍ من الكبريت، والنيتروجين، غير أنه تتم خسارة

النيتروجين بشكلٍ رئيس أثناء الكاتاجينيز المتأخر، والميتاجينيز، بعد أن يكون الكيروجين قد فقد كمياتٍ هامة من الهيدروجين، بينما تتم خسارة الكبريت في أبكر مراحل الكاتاجينيز، لذلك تشير نسب الكبريت المرتفعة في بعض النفوط إلى نضج كيروجيني مبكر.

تنخفض القدرة التوليدية في الكيروجين تدريجياً نتيجةً للتغيرات السابقة، ليصبح أكثر أروماتيةً، وأفقر بكلٍ من الهيدروجين، والأكسيجين، ولتصبح الأنواع الثلاثة من الكيروجين في مراحل النضج المتأخرة متشابهة جداً، وتفقد عملياً قدرتها على توليد المواد الهيدروكربونية.

تصبح ألوان الكيروجين مع تزايد درجة النضج أكثر قتامةً، لتتحول تدريجياً من الأصفر إلى الذهبي، إلى البني الفاتح، فالبني القاتم، ثم إلى الأسود، لكن هذه التغيرات لا تدل بالتأكيد على تولد المواد الهيدروكربونية، ولا توجد ضمانة أكيدة في الاستدلال على بداية تولد النفط من خلال لون الكيروجين.

تصبح بنية الكيروجين أكثر انتظاماً، كلما تقدم في مراحل النضج وازداد غناه بالمركبات الأروماتية، وذلك بسبب القدرة العالية للوريقات الأروماتية على التراص. تؤدي هذه التغيرات في التنظيم البنيوي، إلى تغيرات هامة في الخصائص الفيزيائية للكيروجين، يمكن استخدامها في الدراسات الاستكشافية(كما سنرى في فقرة لاحقة)، وذلك كتغير قدرة القسيمات الكيروجينية على عكس الضوء الساقط عليها، فكلما كانت البنية الكيروجينية أكثر عشوائية، كلما كانت نسبة الضوء المبعثرة أكبر، ونسبة الضوء المنعكس أقل، وعلى هذا الأساس تستخدم الطاقة الانعكاسية للفترينيت بشكلٍ واسعٍ، وناجحٍ في تقدير النضج الحراري للكيروجين، وكمؤشرٍ على مرحلة التوليد الهيدروكربوني، التي يمر بها.

4-2-مراحل تحول المادة العضوية:

تتبع التغيرات البيوكيميائية، والحرارية، التي تتعرض لها المواد العضوية، والتي تؤدي إلى نشأة البترول اعتباراً من المواد الحية طريقين اثنين، يمكن تلخيص خلاصة نتائجهما من خلال الشكل(4-1)، الذي يبين أن حوالي 10- 20% من المواد البترولية، يمكن أن تأتي مباشرة من المواد الهيدروكربونية، التي تقوم بتركيبها الكائنات الحية، أو من جزيئاتها، التي تتحول مباشرةً إلى مواد هيدروكربونية، وتتميز معظم هذه الجزيئات الهيدروكربونية مبكرة التشكل، باحتوائها على أكثر من 15 ذرة كربون.أما بقية المواد الهيدروكربونية البترولية، فإنها تأتي من تحول الليبيدات، والكربوهيدرات، إلى كيروجين، الذي ينتج عنه البيتومين بسبب التسخين، ويتشكل البترول نتيجة استمرار عملية التكسير الحراري للبيتومين، مع العلم أنه يمكن لبعض البترول أن يتشكل من الكيروجين مباشرةً، وإذا ما استمرت الصخور الحاوية على هذا البترول بالتعمق، والتعرض إلى درجات الحرارة المتصاعدة، فإنه سوف يتغير وفق طريقين، يقود أحدهما إلى ازدياد مستمر في الجزيئات الأصغر، والأغنى بالهيدروجين، بينما يقود الآخر إلى جزيئات أكبر، وأفقر بالهيدروجين، وتكون المنتجات النهائية عبارة عن ميتان، وغرافيت.

تقسم تحولات المواد العضوية حسب طبيعة التغيرات، والعوامل التي تؤثر عليها إلى ثلاثة مراحل(الشكل 4-1)، هي اعتباراً من السطح: الدياجينيز، الكاتاجينيز، والميتاجينيز.

4-2-1 مرحلة الدياجينيز Diagenesis:

يمكن تعريف دياجينيز المواد العضوية على أنه عبارة عن تحولات بيولوجية، كيميائية، وفيزيائية تصيب هذه المواد في درجات الحرارة المنخفضة.

تحتوي الرسوبيات تحت المائية عادةً على كميات كبيرة من المياه(يمكن أن تصل نسبتها في السنتيمترات الخمسة الأولى إلى حوالي 60% من الوزن الكلي للرسوبيات)،وذلك بالإضافة إلى فلزات، ومواد عضوية، وأعدادٍ هائلة من الكائنات المجهرية الحية، ويكون هذا المزيج بعيداً عن حالة الاتزان، لذلك فإنه يتجه أثناء مرحلة الدياجينيز للوصول إلى هذه الحالة، ضمن ظروفٍ معتدلة من الضغط، والحرارة لا تتجاوز 50ْ م، ويعد النشاط الميكروبي أحد العوامل الرئيسة في تحول المواد العضوية خلال هذه المرحلة.

يتم أثناء الترسيب، والمراحل الأولى من الدياجينيز تخريب البوليميرات العضوية(بروتينات، وكربوهيدرات)، لتتشكل الجيوبوليميرات، ذات البنيات الكثيفة (أسلاف الكيروجين).

تقوم الكائنات المجهرية الهوائية الدقيقة في أعلى الرسوبيات باستخدام الأكسيجين، الذي يلزمها مباشرةً، بينما تحتاج الكائنات اللاهوائية للحصول على ما يلزمها من هذا العنصر، إلى إرجاع الكبريتات، لكن دور هذه الكائنات يتناقص بشكلٍ كبير مع ازدياد العمق، حتى يتوقف نهائياً، وذلك بسبب تناقص أعدادها، الناتج عن نقص مصادر الأكسيجين، وتشكل الغازات السامة،حيث تقدر أعداد الميكروبات على سطح الرسوبيات ناعمة الحبيبة، كالرسوبيات الطينية بالملايين في السنتيمتر المكعب الواحد، لتتناقص إلى بضع مئات فقط على عمق ثلاثة أمتار، وقد بينت الدراسات التي قام بها ويلن (Whelen,1986) أنه يمكن لأعدادٍ قليلة جداً من البكتريا المرجعة للكبريتات أن تستمر بنشاطها حتى عمق حوالي 167م.

تستطيع المواد العضوية أن تولد خلال الدياجينيز بعض الغازات ، وبشكلٍ خاص الميتان، وثاني أكسيد الكربون، بالإضافة إلى الماء، وبعض مركبات NSO الثقيلة، التي تتولد خلال الدياجينيز المتأخر.

تتوافق نهاية دياجينيز المادة العضوية مع الحد الذي ينخفض فيه ما يمكن استخلاصه من الأحماض الهيومية إلى أدنى قيمة، وحيث تختفي مجموعة الكربوكسيل (Carboxyl groups)، وهو ما يتوافق مع قيمة الطاقة الانعكاسية للفترينيت ~0.5%.

4-2-2- مرحلة الكاتاجينيز Catagenesis:

يتم في مرحلة الكاتاجينيز تكسر المواد العضوية المحفوظة في الصخور الرسوبية حرارياً، وتغطي هذه المرحلة المجال الحراري، الواقع بين الدياجينيز، والميتاجينيز، وهو ما يتوافق مع المجال الحراري الواقع بين حوالي 50 و200ْ م.



الشكل(4–1). نشأة البترول ونضجه اعتباراً من الكائنات الحية.

إذا استثنينا بعض التغيرات على بعض المكونات الطينية، فإنه لا تحدث أثناء مرحلة الكاتاجينيز أية تغيرات تذكر على نسيج الصخر، وتركيبه الفلزي، وتنحصر التغيرات الرئيسة التي تحدث على المركبات غير العضوية بازدياد تراصها، استمرار طرد الماء منها،

تناقص المسامية والنفوذية، وازدياد الملوحة في المياه البينية لتقترب من حالة الإشباع، بينما تتعرض المادة العضوية المبعثرة إلى تغيرات كبيرة، ينتج عنها تولد المواد الهيدروكربونية السائلة، ثم الغاز الرطب، والمتكثفات، ويترافق كل من السائل، والمتكثفات المتولدة مع كمياتٍ هامة من الميتان؛ أما بالنسبة للمواد العضوية المركزة، فإنها تنتج كمية من الميتان أثناء انتقالها خلال سلسلة تشكل الفحم.

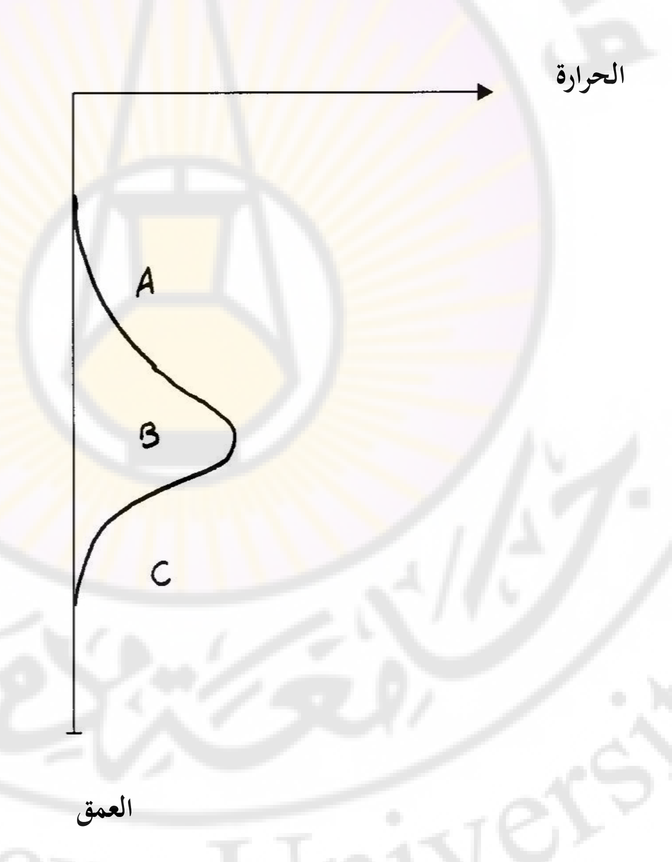
تنتهي مرحلة الكاتاجينيز عندما تختفي جميع السلاسل الكربونية الأليفاتية من الكيروجين، وهو ما يتوافق مع طاقة انعكاسية للفترينيت ~2%، ولا يتشكل بعد ذلك إلا الميتان.

تعد مرحلة الكاتاجينيز المرحلة الأساسية في تشكل النفط، والغاز، فيتشكل في هذه المرحلة على سبيل المثال حوالي 82% من مجموع الغاز المتشكل في كل المراحل، بينما يتشكل 7% فقط من هذا الغاز في مرحلة الدياجينيز، وتتولد النسبة الباقية في مرحلة الميتامورفيزم(Hunt,1982).

يسمى المجال العمقي الحراري، الذي تبدأ عنده الصخور الأم بتوليد وطرد معظم نفطها، بالنافذة النفطية، وتتشكل النافذة النفطية غالباً ضمن المجال الحراري 60 – 160ْم، حيث يبدأ تولّد النفط في بداية هذا المجال بالازدياد، حتى يصل إلى حدٍ أعظمي يبدأ عنده بالتراجع، حتى يتوقف نهائياً، وهو ما يؤدي إلى تشكل خط منحني في العلاقة بين كمية النفط المتولدة وكلٍ من الحرارة، والعمق (الشكل 4-2). يتحكم في شكل منحني تولد النفط ثلاثة عوامل، هي: تولد النفط(A)، هجرته من الصخور المولدة(B)، تحوله إلى غاز(C). أما بالنسبة لأهم عامل يتحكم في كمية النفط المتولدة من الكيروجين، فهو النسبةH/C، ويتوقف توليد المواد الهيدروكربونية بشكلٍ كاملٍ عندما تصبح قيمة النسبة الذريةH/C حوالي 0.2، مع العلم بأن هذه القيمة تتجاوز 0.75 في معظم أنواع

الكيروجين التي يمكن أن تولد النفط، وتترافق قمة تولّد النفط مع محتوى كربوني في الكيروجين يتراوح بين 77 و 87% وزناً.

يدعى المجال الطبقي الواقع فوق، وخلال، وتحت النافذة النفطية حسب الترتيب: غير الناضج (Immature)، الناضج (Mature)، ومتجاوز مرحلة النضج (Postmature).



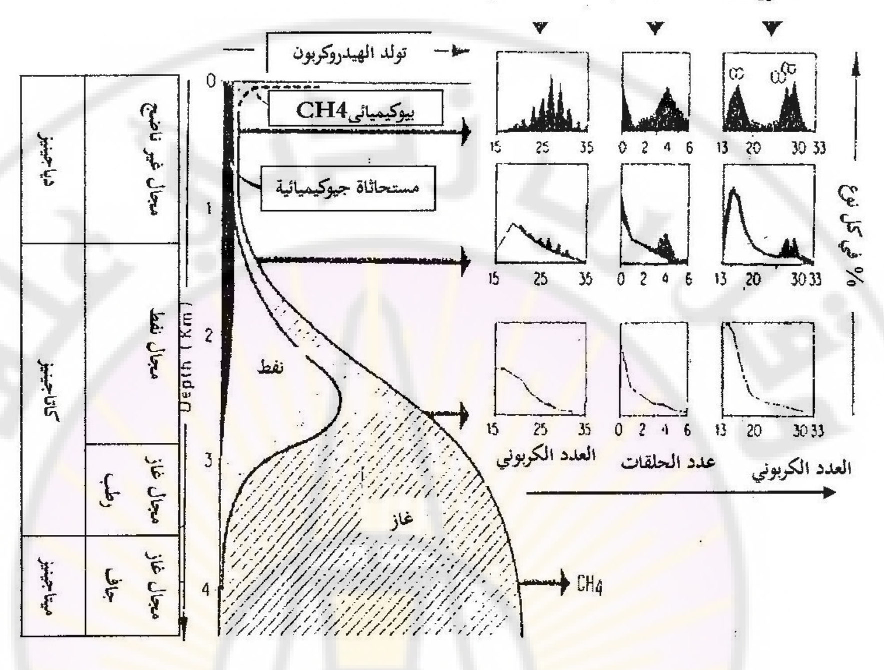
الشكل(4-2). مخطط يبين العلاقة بين تولد النفط، وكل من الحرارة، والعمق.

A: مرحلة ما قبل النضج. B: مرحلة النضج(النافذة النفطية). C : مرحلة ما بعد النضج.

4-2-3- مرحلةالميتاجينيز:

تبدأ مرحلة الميتاجينيز في الأعماق الكبيرة، التي توافق قيم طاقة انعكاسية للفترينيت حوالي 2%، وتنتهي حيث تبدأ مرحلة الاستحالة، عندما تصبح قيم هذه الطاقة حوالي 4%، وهو ما يتوافق مع بداية سحنة الغرين شيست، وتتغير الفلزات في هذه المرحلة بأشكالٍ مختلفة، فتخسر فلزات الغضار على سبيل المثال مياهها بين الورقية، وتصل إلى مرحلة تبلور أعلى، وتتحول أكاسيد الحديد المائية(كالغوتيت) إلى أكاسيد لا مائية (كالهيماتيت)، ويتحول تركيب المادة العضوية إلى ميتان، وبقايا كربونية فقط.

يمكن أخيراً أن نلخص التحولات المختلفة للمادة العضوية، وتشكل المواد الهيدروكربونية من خلال المخطط التالي (الشكل4-3)، الذي يبين أن الميتان هو المنتج الهيدروكربوني الرئيس أثناء مرحلة الدياجينيز المبكر، حيث تؤدي الميكروبات الدور الرئيس في إنتاج هذا الغاز، ثم يتوقف إنتاج المواد الهيدروكربونية تقريباً مع ازدياد العمق، وذلك بسبب توقف نشاط الكائنات المجهرية، التي تصبح غير قادرة على العيش في الظروف الجديدة، ولأن درجات الحرارة تكون مازالت غير كافية لحدوث عمليات التكسير الحراري للكيروجين، ثم ومع استمرار التعمق يبدأ تشكل المواد الهيدروكربونية من جديد، ولكن في هذه المرة تكون المواد الهيدروكربونية السائلة هي المنتج الرئيس، ثم يسيطر الغاز الرطب، وأخيراً يصبح الميتان، هو المنتج الرئيس، والوحيد، مع الأخذ بعين الاعتبار، بأن تشكل الميتان يرافق كل المراحل السابقة، أما بالنسبة للأعماق الموجودة على المخطط السابق، فهي تقريبية، وتتغير من منطقة إلى أخرى حسب التدرج الحراري.



الشكل(4–3) مخطط عام لتولد المواد الهيدروكربونية الناتج عن ازدياد عمق طمر الصخور.

4–3– العوامل الرئيسة في التحول:

مما لا شك فيه أن وجود المواد العضوية بكميات ونوعيات مناسبة هو شرط لا بد منه لكي تتشكل كميات هامة من المواد الهيدروكربونية، إلا أنه توجد عوامل أخرى تتحكم بتحولات المواد العضوية، وتشكل المواد الهيدروكربونية منها، ويعد كل من الحرارة، والضغط، والزمن من أهم هذه العوامل.

تختلف وجهات نظر المختصين حول الإجابة عن التساؤل: في أية مرحلة من مراحل التصخر يتم تشكل المواد الهيدروكربونية المختلفة، فبعض هؤلاء المختصين(أمثال باكيروف.أ. أ، يرمينكو أ. هـ، أكرم حاجايف أ. أ، وغيرهم) يرى أن تشكل المواد الهيدروكربونية يبدأ من المراحل الأولى من الدياجينيز، بينما يؤكد آخرون(أمثال فاسيوفيتش، ودورييانسكي، وغيرهما) أن تشكل هذه المواد لا يبدأ إلا في مرحلة

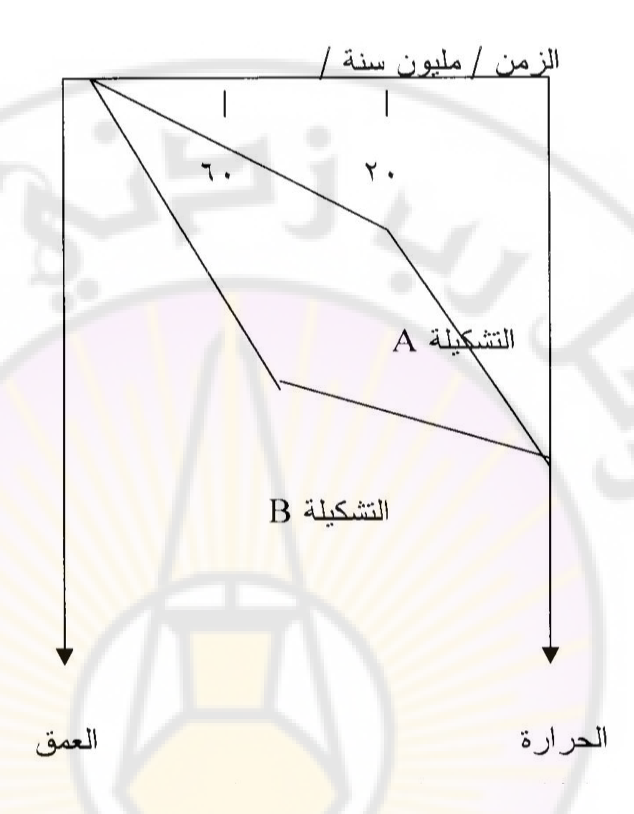
الكاتاجينيز، وعلى هذا الأساس فإن وجهات النظر تختلف حول المجال الحراري لتشكل الأنواع المختلفة من المواد الهيدروكربونية، فيرى بعض الباحثين كفروست أ.ف أن هذا المجال يقع بين درجتي الحرارة 90 و °150م، بينما يعتقد آخرون كفيستوفسكي ي.ف أن تشكل هذه المواد يقع ضمن المجال الحراري 90±°25م، إلا أنه على الرغم من تعدد الآراء حول المجال الحراري الذي تتشكل فيه الكميات الرئيسة من المواد الهيدروكربونية، فإن معظم الآراء لا تتعدى حدود المجال الذي وضعه فاسيوفيتش، وهو 60 –°150م.

يعد الضغط العامل الثاني الذي يعترف به عدد كبير من المختصين، كأحد العوامل الهامة، التي تتحكم في مراحل تحول المواد العضوية، وهذا العامل يتعلق بدوره بعمق طمر الرسوبيات، وبزمن، وبطبيعة النظام التكتوني، خلال كل مرحلة جيولوجية، وقد بين كل من يرمولكن، وسوروكوفا أنه كلما كان الضغط أعلى كلما كانت الحرارة اللازمة لتحول المواد الهيدروكربونية وتشكل المواد الهيدروكربونية أعلى، وأن وجود شاذ الضغط الطبقي المرتفع يفسر سبب وجود المواد الهيدروكربونية في بعض الطبقات ذات درجات الحرارة المرتفعة جداً، والأعماق الكبيرة، وأن الضغط الطبقي يتغير مع تغير العمق بشكل خطي، وذلك حتى عمق معين يتراوح بين 2 و 3.5كم، وذلك يتعلق باختلاف الطبيعة التكتونية للمنطقة، ثم تبدأ قيم هذا الضغط بالارتفاع ليزيد عن الضغط الهيدروستاتيكي بمقدار 1.1 و 1.9، وأن هذه النسبة هي التي يجب أن نأخذها بعين الاعتبار عند تقييمنا لتشكل المواد الهيدروكربونية.

على الرغم من اعتراف الغالبية العظمى من المختصين، بأنه يمكن للزمن أن يؤدي دوراً في تحولات المادة العضوية، وتشكل المواد الهيدروكربونية، إلا أن وجهات النظر ليست متطابقة تماماً حول أهمية هذا الدور، ففي حين لا يعطيه البعض إلا أهمية محدودة (أمثال نيروتشييف، وفيشيميرسكي)، فإن البعض الآخر(الذي يمثل الغالبية العظمى)، أمثال تيسو، لوباتن، أكرم حاجاييف، وغيرهم يرى أن الزمن يؤدي دوراً هاماً جداً في نضج

المواد العضوية، وأنه يمكن للزمن أن يعوض دور الحرارة، وذلك بشرط أن تكون قيمة هذه الحرارة قد تجاوزت حداً أدنى، لابد منه لسير تفاعلات التحول، وقد بين لوباتن أنه عندما تتجاوز حرارة التشكيلة 50ْ م، فإنه لابد من حساب المدة الزمنية التي استغرقتها هذه التشكيلة ضمن مجال زمني معين، لكن بعض الباحثين، أمثال باكيروف، يريمينكو، سوروكوفا، وغيرهم يرى أنه يمكن للزمن أن يؤدي دوراً هاماً في توليد المواد الهيدروكربونية فقط عند وجود درجات حرارة متصاعدة، وعندما يتوقف تصاعد الحرارة يصبح دور الزمن غير ذي أهمية.

يمكن أن نستنتج مما سبق أنه لابد لنا عند دراسة نضج المادة العضوية في تشكيلةٍ صخرية ما، من أن ندرس تاريخ التطور الجيوحراري لهذه التشكيلة، حيث يمكن لتشكيلتان صخريتان، تتميزان بنفس المواصفات الليتولوجية، ولهما نفس العمر، وتقعان في الزمن الحالي على نفس العمق، وتتعرضان لنفس الحرارة، أن تكونا قد وصلتا إلى العمق الذي توجدان فيه الآن بطرقٍ مختلفة(كما هو واضح من الشكل4-4)، وأن الدور الرئيس في نضج المادة العضوية، عند غياب شاذات الضغط الطبقي، يقع على عاتق كل من عاملي الحرارة، والزمن.



الشكل (4–4).تشكيلتان صخريتان افتراضيتان A و B تقعان في الزمن الحالي على نفس العمق، ولكنهما سلكتا طريقان مختلفتان للوصول إلى هذا العمق

4–4– أهم دلائل النضج الحراري:

يتم أثناء نضج المواد العضوية تحرر وطرد مجموعة متنوعة من المواد العضوية الهيدروكربونية إلى الصخور المحيطة. يتمثل الهدف الرئيس من تحديد النضج في إيجاد متى بدأت هذه المواد بالتحرر، وكيف تتغير كمياتها وتركيبها مع تقدم درجات النضج، وكذلك في تقدير التاريخ الحراري للمقاطع المدروسة بهدف تقدير متى وفي أي اتجاه حدثت هجرة المواد الهيدروكربونية.

تتغير الخواص الفيزيائية للمادة العضوية بما فيها مظهرها اللوني، كلما ازدادت درجة نضجها، وقد جرت محاولات عديدة للاستفادة من هذه التغيرات في تحديد درجة النضج التي وصلت إليها هذه المادة، وبالتالي التعرف على المرحلة التي وصلت إليها في تحقيق إمكانياتها الكامنة في توليد المواد الهيدروكربونية، وبالإضافة إلى ذلك فقد جرت محاولات عديدة للاستفادة من تاريخ الطمر الرسوبي للتشكيلات الصخرية لحساب محصلة تأثير كل من الحرارة، والزمن على المادة العضوية، وبالتالي تقدير درجة النضج، التي يمكن أن تكون قد وصلت إليها هذه المادة، آخذين بعين الاعتبار التدرج الحراري في المناطق المدروسة.

يعد تحديد كميات ونسب الأنواع المختلفة من المواد الهيدروكربونية من الطرائق الواضحة المساعدة في تقدير درجة النضج، كما تعد الغازات والجازولين من الناحية العملية، أكثر المواد الهيدروكربونية ملاءمةً لهذا الغرض،حيث تستخدم دراسة التغيرات في كمياتها وتراكيبها في المقاطع غير المتأثرة بهجرة المواد الهيدروكربونية كنموذج لمعايرة الطرائق الأخرى.

على الرغم من الأهمية البالغة لكل دليل، أو طريقة من طرائق التقييم والتنبؤ بالنضج الحراري، إلا أن لكل منها بعض المحاذير، لذلك فإن مقدار الثقة بتقييم النضج يزداد بازدياد عدد الدلائل أو الطرائق المستخدمة، ومقارنتها بعضها مع البعض الآخر، والبحث عن أسباب اختلافها إن وجدت.

سنتعرض فيما يلي لأهم الطرائق والدلائل المستخدمة في تقويم النضج الحراري للمادة العضوية وتحولها إلى مواد بترولية.

4-1-4-دلائل مبنية على استخدام عوامل التحول الرئيسة:

تعتمد هذه الدلائل بشكلٍ رئيس على التنبؤ بمحصلة تأثير كل من الحرارة والزمن على تحولات المواد العضوية ونضجها، وتختلف عن بعض بشكلٍ رئيس باختلاف وجهات النظر حول تأثر النضج بكلٍ من العوامل التالية:

1- الزمن.

2- تاريخ التدرج الحراري للمنطقة المدروسة.

3- تحولات المادة العضوية أثناء مراحل توقف الطمر أو النهوض البنيوي.

4- الضغط.

تبدأ طرائق دراسة جميع هذه الدلائل من خلال رسم تاريخ الطمر الرسوبي؛ نذكر من هذه الطرائق على سبيل المثال طريقة فاسيوفيتش (N.B. Vassoyevich)، التي تعد من أبسط الطرائق في حساب محصلة التأثير المشترك لكل من الحرارة، الزمن، والضغط، وذلك من خلال العلاقة التالية:

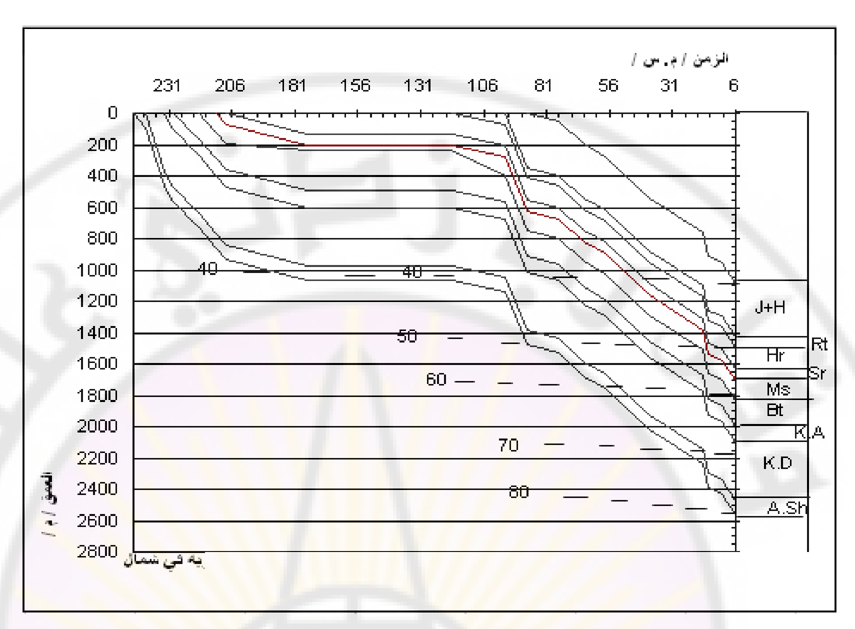
$$G=T.t.P/1000$$

حيث: T = الحرارة(درجة مئوية)، t = الزمن (مليون سنة)، P = الضغط (ضغط جوي).

نذكر من هذه الطرائق أيضاً طريقة لوباتن (N.V.Lopatin,1971)، التي تعد من أكثر طرائق حساب محصلة تأثير الحرارة، والزمن انتشاراً (على الرغم من إدخال بعض التعديلات الهامة عليها). يتم في البداية، وفقاً لهذه الطريقة، رسم مخطط الزمن — عمق، ليسقط عليه في المرحلة التالية خطوط تساوي الحرارة، بتباعد قدره عشر درجات مئوية،

ثم يتم بعد ذلك تحديد العامل n للمجالات الحرارية، ذات القيم 10ْ م، وقد اختار لوباتن القيمة n = 0 للمجال الحراري 100 – 110ْ م، وبالتالي يكون للمجال 110 – 120ْ م العامل n = +1، ثم يحدد عامل الحرارة $y=r^n$، حيث تتضاعف سرعة التفاعل عند القيمة r = 2 كل عشر درجات مئوية، وبالتالي يمكن حساب مقدار الزيادة في النضج ΔM من خلال العلاقة: $\Delta Tr^n=\Delta M$ ، وتكون قيمة TTI النهائية عبارة عن مجموع كل قيم ΔM لجميع المجالات الحرارية خلال تاريخ التعمق (أو الترسيب).

على الرغم من الاستحسان الواسع لطريقة لوباتن من حيث المبدأ، إلا أنها تعرضت لعدد من الانتقادات، أو التعديلات، التي من أهمها التعديلات التي أجراها كل من يرمولكن وساروكوفا، والتي شملت بشكلٍ خاص تغيرات التدرج الحراري خلال الزمن الجيولوجي. من الجدير ذكره أن غبرة قد استخدم طريقة يرمولكن–ساروكوفا– في تقدير النضج الحراري لعدد من التشكيلات الصخرية، في عددٍ من الوحدات التكتونية في شمال غرب السطيحة العربية، وذلك بعد رسم تاريخ الطمر الرسوبي لهذه التشكيلات في آبار مختارة من الوحدات التكتونية المدروسة(كما في الشكل4–5)



الشكل(4–5). مخططات تغير الظروف البايوتكتونية والجيوحرارية للتشكيلات الصخرية في شمال الحالول–1

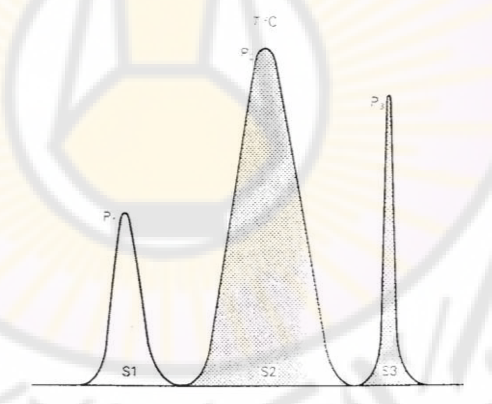
4–4–2–دلائل مبنية على دراسة نتائج التحاليل الكيميائية والتكسير الحراري:

4–4–2–1–درجة الحرارة العظمى:

قام J. Esbitalie من معهد النفط الفرنسي عام 1977م بتطوير تقنية خاصة وسريعة لتقويم الطاقة التوليدية للصخور المصدرية، ودرجة النضج فيها، وهي تعتمد على التكسير الحراري لعينات صخرية صغيرة، يتم من خلالها الكشف التفاضلي عن المركبات الهيدروكربونية المتحررة من المادة العضوية، بحيث تخرج النتائج على شكل ثلاثة بيكات(الشكل4– 6)، يمثل البيك(Peak) الأول المواد الهيدروكربونية الموجودة في الصخر، التي تتحرر في درجات الحرارة الأقل من 300° م، بينما يمثل البيك الثاني المواد الهيدروكربونية الناتجة عن التكسير الحراري للكيروجين أثناء رفع درجة الحرارة حتى 550° م

، أما البيك الثالث فإنه يمثل ثاني أكسيد الكربون المتحرر من المادة العضوية. تزداد مساحة البيكات مع ازدياد نسب المواد التي تمثلها في العينة.

تعبر النسبة S_1/S_1+S_2 عن دليل إنتاجية الصخر الذي تمثله العينة، والنسبة S_2/S_1+S_2 عن دليل الهيدروجين، وهي ترتبط مباشرةً مع النسبة الذرية H/C الموجودة في الكيروجين ، بينما تمثل النسبة S_3/S_1+S_2 دليل الأكسيجين، وهي ترتبط مباشرةً مع النسبة الذرية O/C. يرمز لدرجة الحرارة الموافقة لقمة البيك الثاني بT_{max}، ويبدأ تولد النفط عند القيمة T_{max} = ~430ْ م، وينتهي عند القيمة ~470ْ م، وبالتالي فإن قيم T_{max} التي تقل عن 430ْ م تعبر عن مادة عضوية لم تصل إلى مرحلة النضج بعد، بينما تعبر القيم التي تزيد عن 470ْ م عن مادة عضوية تجاوزت مرحلة النضج.



الشكل(4–6). البيكات الثلاثة الناتجة عن التكسير الحراري للصخر.

4–4–2–2–الغازات المدمصة(C1-C4) والجازولين(C5-C7):

يعد كل من الغازات والجازولين من المواد المتحررة من الكيروجين إلى المسامات المجاورة أثناء عمليات النضج، وعندما يتم تعليب فتات الحفر الطازج(المأخوذ مباشرة بعد استخراجه)، فإن الغازات تتحرر ببطء لتتجمع في الفراغ في قمة العلبة، تؤخذ العينات

عادةً بفواصل حوالي 5م، وتحلل بهدف دراسة محتوى الغازات في الفراغات في أعلى العلب، يعد هذا النوع من التحاليل سريعاً ورخيصاً، وذلك على العكس من تحليل الجازولين، ذو التكلفة الأكبر، والذي يحتاج لوقتٍ أطول، لذلك يتم إجراؤه(تحليل الجازولين) كل 100م، أو في الأمكنة التي يظهر فيها غنى شاذ بالغازات.

تكون كميات الغاز في الجزء العلوي من البئر المحفور في الأحواض ذات الانخفاس الحديث قليلة، وتتكون من حوالي 99% من الميتان ذي الأصل الحيوي.

يتميز أعلى مجال النضج بزيادة مفاجئة بكمية المواد الهيدروكربونية، وبتركيب هذه المواد، الذي يظهر زيادة سريعة في محتوى الغازات الرطبة مع العمق.

يزداد في مرحلة النضج كل من الكمية الكلية للغازات، التي تتضاعف عدة مرات، وفي نفس الوقت تزداد تدريجياً نسبة الغازات الرطبة فيها لتشكل 50 –80% منها، وتصل القيمة العظمى لها باتجاه قاعدة النافذة النفطية، ثم تنخفض بعد ذلك عبر المنطقة الغازية.

يشكل محتوى الجازولين جزءاً تافهاً من الغاز في قمة العلبة، لذلك فإن كميات أكبر للتحليل يمكن الحصول عليها من خلال سحن الفتات في وعاء مسخن ومغلق؛ إن تحليل الغازات المبخرة بهذه الطريقة يدل على أن هناك حوالي 30 مركباً يمكن تمييزها. تزداد كمية الجازولين أيضاً مع العمق ولكنها لا تصبح مشابهة للنفط قبل أن تزيد فيها نسبة الغازات الرطبة عن 10%، وتستمر على هذه الحالة(تشبه النفط) مع ازدياد العمق حتى تصبح بعدها مشابهة لحالة المتكثفات ذات المنشأ العميق، و تصل نسبة الغازات الرطبة في أعلى العلبة في هذا العمق إلى حوالي 20%.

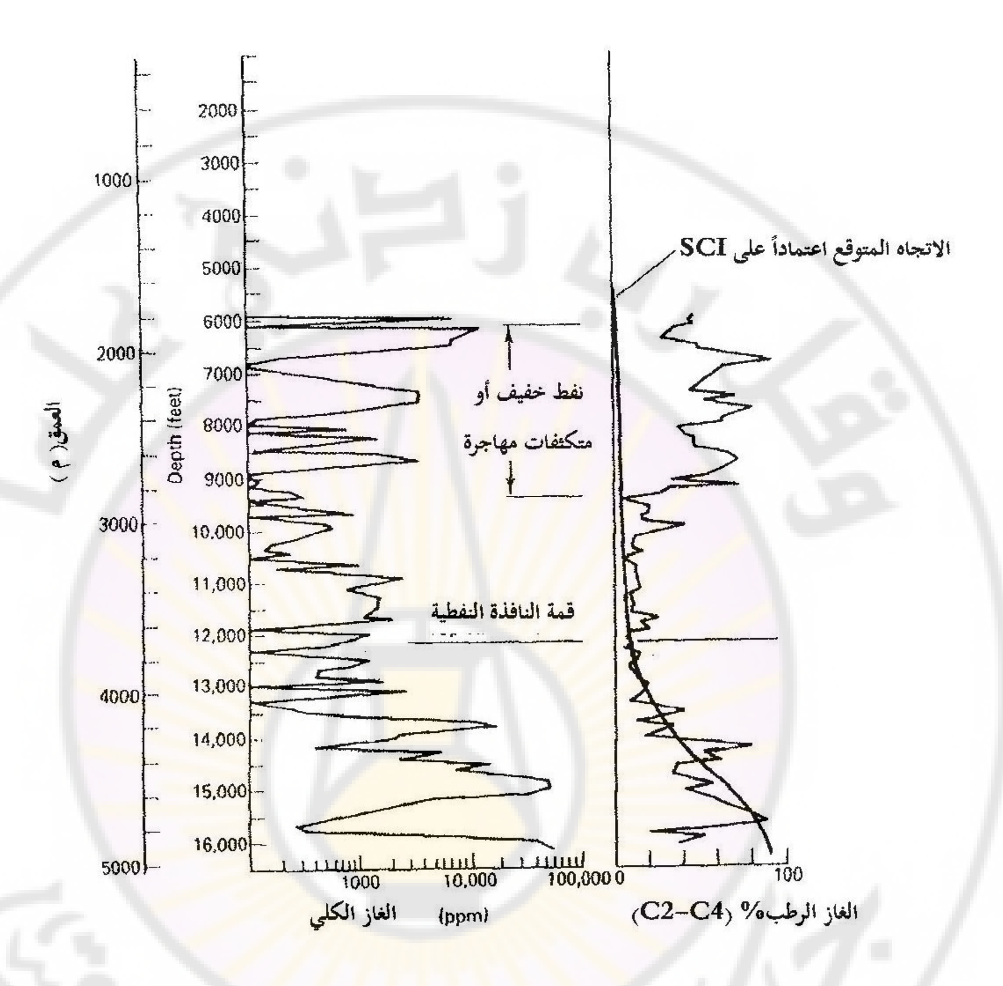
إن المشكلة في كمية الغازات في أعلى العلبة هي أنها تتعلق ليس فقط بدرجة النضج، ولكن أيضاً بكمية الكيروجين المتوفرة، لكن تأثر نسبة الغازات الرطبة في الغاز في أعلى

العلبة بكمية الكيروجين يكون ضئيلاً، وبالتالي يمكن الاستفادة من رسم مخطط تغير محتواها مع العمق.

يتم أيضاً مع تقدم مراحل النضج حدوث تغيرات أخرى، يمكن الاستفادة منها، وذلك كتغير معدل الايزوبوتان إلى البوتان النظامي؛ حيث تتغير قيم هذا المعدل بين 0.5و 1 اعتباراً من مرحلة النضج المبكرة، حتى المرحلة التي تصل فيها نسبة الغازات الرطبة إلى قيمتها العظمى، ولتزيد بعد ذلك عن القيمة 1عندما تتناقص نسبة هذه الغازات.

تتضمن العينات المعلبة مجموعة ممثلة للتركيب الصخري المصادف في مقطع البئر في أمكنة أخذ العينات، وهي بالتالي يمكن أن تتضمن صخور ناعمة الحبيبة، يمكن أن تكون صخور مولدة، وأخرى ذات حبيبات أخشن يمكن أن تسمح للمركبات الهيدروكربونية بالحركة والهجرة عبرها. يتبخر على الأغلب كل من الجازولين، والغازات المهاجرة عبر الصخور خشنة الحبيبة قبل أن يتم تعليبها، بينما يبقى كل من الشيل، والغرين، والرمال الناعمة محتفظاً بهذه المواد الهيدروكربونية الخفيفة، حيث تظهر كشاذات في منحنيات قياسات الغازات والجازولين.

يظهر الشكل(4-7)مثالاً على ما سبق ذكره، حيث المواد الهيدروكربونية المهاجرة تتواجد في الأعماق 2000-3000م. تتراوح نسب محتوى الغاز الرطب بين30% و 60 -80% في أمكنة توافر المواد الهيدروكربونية، وهي تشير إلى أن كل من النفط الخفيف، والمتكثفات يهاجر عبر المقطع الصخري، ويتم توريد هذه المواد من الصخور المصدرية في المجال ألعمقي 4000-5000م.



الشكل(4–7) المركبات الهيدروكربونية(C1-C4) في الفراغات مقابل العمق في مقطع البئر.

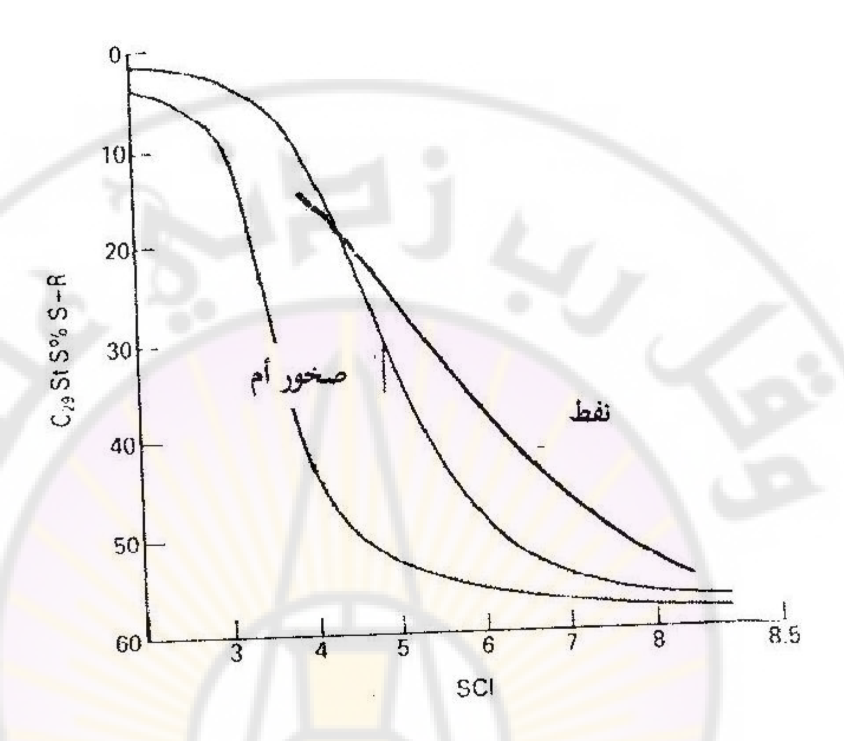
يمكن من حين إلى آخر أن يصادف الغاز الجاف الذي يحتوي على حوالي 99% ميتان في مستويات ضحلة من مقطع البئر. يمكن أن يكون هذا الغاز الجاف من منشأ حيوي، لم تغسله بعد المياه المتحررة من الرسوبيات أثناء التراص، وقد يكون من منشأ حراري من أعماق كبيرة جداً؛ يمكن الحسم في هذا الأمر عن طريق معرفة نسبة نظير الكربون ^{13}C، التي تتراوح بين –50 و –80‰ في الغاز ذو المنشأ الحيوي، وبين –

20 و -40‰ في الغاز ذي المنشأ الحراري، وهذه الميزة هامة للتمييز بين المتكثفات ذات النضج المبكر، وتلك ذات المنشأ المتأخر.

4-4-2-3- تشكل إيزوميرات الستيران والتريتربان (Sterane and triterpane isomeration):

تعتمد فكرة استخدام إيزوميرات الستيران و التريتربان(انظر الشكل 2-6) على أن نسب هذه المركبات تزداد مع ازدياد النضج، وهي بالتالي يمكن أن تستخدم في التعرف على التاريخ الحراري، ونضج الصخور المولدة والنفط. من الجدير ذكره أن نسب هذه الايزوميرات إلى المحتوى الهيدروكربوني الأولي في الأنواع المختلفة من الكيروجين المولدة للبترول، وفي درجة النضج الواحدة تكون مختلفة، لذلك فإن نسب هذه المركبات يجب أن تكون مرتبطة بكيروجين محدد عند استخدامها كدليل نضج.

يبين الشكل(4-8) مخططاً ثنائياً لايزوميرات الستيران C29 والنضج من خلال SCI في الصخور المولدة والنفط في بحر الشمال، حيث نلاحظ ازدياد نسب الإيزوميرات مع زيادة قيم SCI.



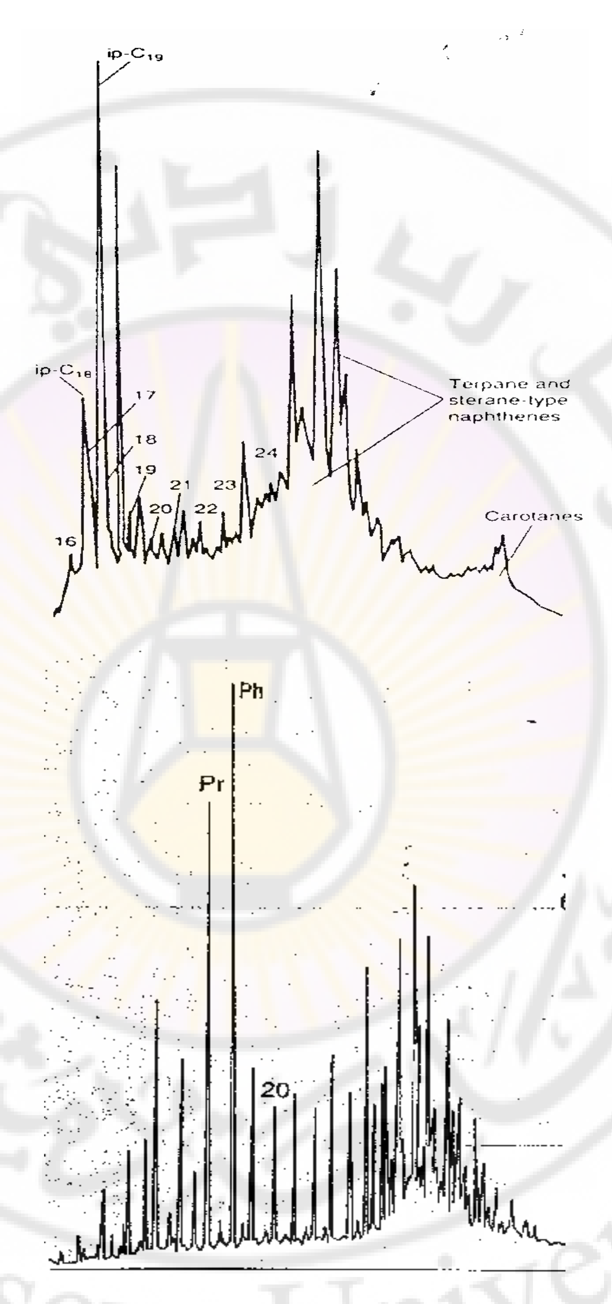
الشكل(4–8). مخطط ثنائي يبين زيادة معدل ايزوميرت الستيران مع زيادة قيم SCI في الصخور المولدة والنفوط في بحر الشمال.

4–4–2–4– نموذج المخطط الناتج عن تحاليل الكروماتوغراف الغازي(الكروماتوغرام):

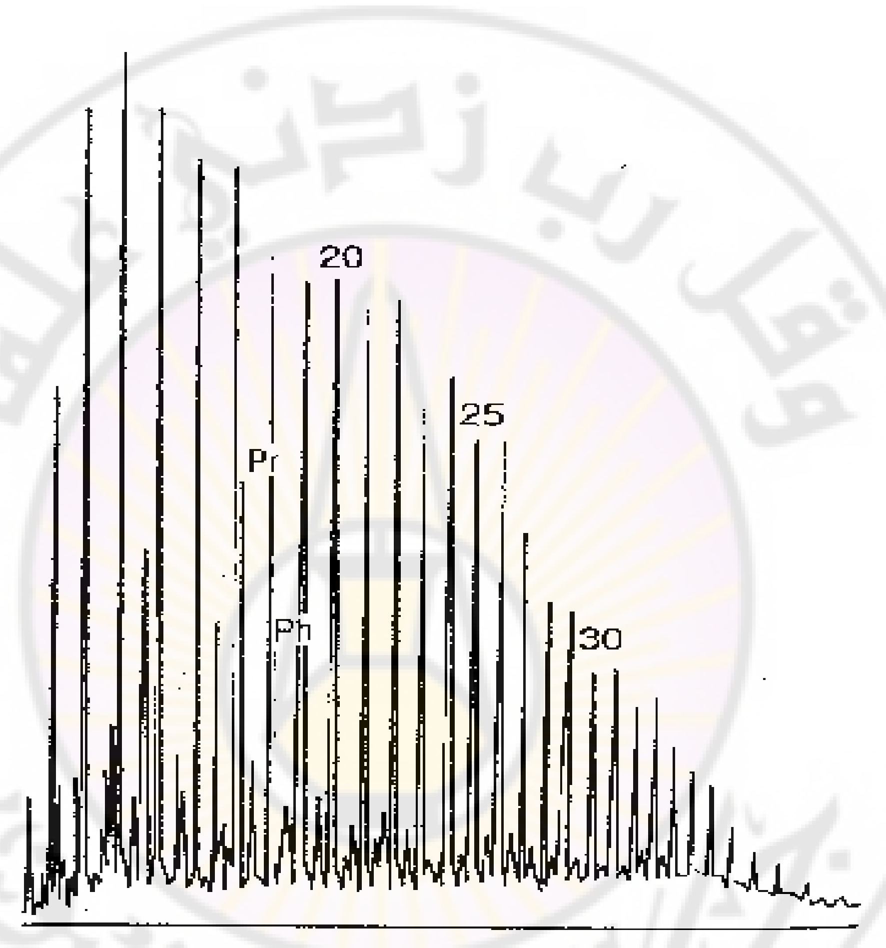
يختلف مظهر الكروماتوغرام الغازي للمستخلصات الصخرية عند الانتقال من العينات غير الناضجة نحو العينات التي تجاوزت مرحلة النضج، مروراً بالعينات الناضجة بدرجات مختلفة، حيث يظهر المخطط النموذجي للعينات التي لم تصل بعد إلى مرحلة النضج سيطرة الإيزوبرونيئيدات، مثل Iso-C18، والبريستان، والفيتان، بالإضافة إلى التربان والستيران من النفتينات، وذلك كما هو واضح في الشكل(4–9)، حيث تظهر هذه النماذج تحدبات في المواد الهيدروكربونية حيوية المنشأ؛ بينما تظهر هذه المخططات في

العينات الناضجة تحدب خفيف في بيكات المركبات البارافينية النظامية، بينما تختفي أو تختبئ بيكات الإيزوبرونيئيدات حيوية المنشأ، والتربانات، والستيرانات تحت بيكات البارافينات النظامية، ذات المنشأ الحراري، كما في الشكل(4-10).





الشكل(**4–9**). مخططان كروماتوغراميان نموذجيان لعينات غير ناضجة. في الأعلى مخطط لعينة من مركبات هيدروكربونية مشبعة **+C15**، وفي الأسفل مخطط كروماتوغرامي لمستخلص من صخور الشيل غير الناضجة في تشكيلة كامبريدج.(تشير الأرقام إلى العدد الكربوني في بارافينات نظامية.



الشكل(4–10). كروماتوغرام غازي لعينة ناضجة.(تشير الأرقام إلى العدد الكربوني في بارافينات نظامية)

من الجدير ذكره أيضاً وجود معايير أخرى للنضج الحراري تعتمد بشكل رئيس على نتائج التحاليل الكيميائي، وذلك كقيم CPI و PI، و H، و C، و H/C، وغيرها.

4–4–3– دلائل مبنية على التغيرات اللونية والبريق:

تترافق التغيرات الكيميائية التي تصيب الكيروجين أثناء النضج بتغيراتٍ في مظهره الخارجي، حيث يتغير لون المكونات المولدة للنفط فيه من الأصفر حتى البرتقالي فالبني ثم الأسود، كما يزداد لمعان جميع المكونات تحت تأثير الضوء الساقط، وفي نفس الوقت تبدي مركبات الكيروجين المولد للنفط ألوان استشعاع ناصعة في الضوء الأزرق وفوق البنفسجي، لتزداد قتامةً وشحوباً مع تقدم مراحل النضج. تعد هذه الميزات الأساس في تحديد درجة النضج بالدراسات المجهرية للكيروجين، الذي يتم فحصه إما في سطح العينة الصخرية المصقولة، أو بعد استخلاصه من الصخر.

4-4-3-1-دليل التفكك الحراري:TAI.

يبدو الكيروجين المستخلص على شكل مزيج من القسيمات الدقيقة الهيكلية، وعديمة الشكل البنيوي، مع تجمعات لا بلورية من قسيمات دقيقة جداً يصعب تمييزها في المجهر العادي. يمكن من بين المكونات الهيكلية تمييز كل من الأبواغ وغبار الطلع، ومتحجرات أحادية الخلية وغيرها. وقد قسم Bayliss G.S أنواع المواد العضوية التي يمكن تمييزها تحت المجهر إلى أربعة أنواع، أطلق عليها تسميات تتناسب مع مظهرها الفيزيائي؛ هذه الأنواع هي:

1- مواد عضوية غير مبلورة(Amorphogen): وهي تتكون من حطام عضوي عديم البنية، نصف شفاف، يتجمع على شكل كتل زغبية غير متماسكة، تغيب هذه المواد عادةً عن الرسوبيات القارية.

2-الفيروجين(Phyrogen): وهو عبارة عن مادة عشبية شفافة، تأتي من الإهاب، والأبواغ.

3-مواد عضوية خشبية(Hylogen): وهي مواد ليفية المظهر غير كامدة، ذات أصل خشبي (قاري).

4-مواد عضوية سوداء(Melanogen): وتضم كل المواد العضوية الكامدة، ذات الأصل، أو المظهر الفحمي.

تتميز الصخور المصدرية بوجود وفرة من المادة العضوية غير المبلورة Amorphogen على حساب المواد العضوية القارية.

وضع ستابلن(Staplin, 1969) من خلال معايرة نسب الأنواع السابقة مع مقياس لوني، مقياساً سماه دليل النضج، أو التفكك الحراري TAI، وقد قسم هذا المقياس إلى خمسة أجزاء، حيث تدل القيمة TAI =1 على كيروجين لم يعان من تغيرات نضج هامة، وهو ذو لون أصفر شاحب، بينما تدل القيمة TAI =5 على كيروجين ذي لون أسود قد عانى من تفكك حراري شديد، وتشير القيم بين 2 و 3 إلى مرحلة التولد الأعظمي للمواد الهيدروكربونية السائلة.

على الرغم من أهمية الدليل TAI، إلا أنه يعد غير كافٍ في تحديد حالة النضج العضوي، وذلك بسبب صعوبة وضع نموذج لوني محدد، ولأن مظهر المادة العضوية يمكن أن يتأثر بالتغيرات التي تحدث أثناء النقل، وبطاقة الأكسدة إرجاع في وسط الترسيب، وبوجود السحن الكربوناتية(التي تجعل وتيرة التغير اللوني أكثر بطأً).

4-4-3-2-دليل لون الأبواغ SCI:

تعد الأبواغ المجموعة ذات الأهمية الخاصة من بين المكونات الهيكلية للكيروجين، التي تستخدم كدليل على النضج، وذلك على الرغم من أن مجموعات أخرى يمكن أن تستخدم لهذا الغرض في حال غياب الأبواغ(ولكن بأقل دقة).

يتغير لون الأبواغ أثناء مراحل النضج اعتباراً من لونها الأصلي وهو الأصفر المخضر، حتى الأصفر الذهبي، فالظلال البرتقالية، ثم البني، فالبني القاتم، وأخيراً الأسود؛ تترافق هذه التغيرات في نفس الوقت مع تغير لون الاستشعاع من الأصفر الناصع، حتى البرتقالي

الشاحب، وليصبح غير قابل للإدراك، عندما يصل لون الأبواغ في الضوء العادي إلى اللون البني المحمر.

تم توزيع الدليل اللوني للأبواغ (SCI) على مقياس يتدرج من 1 إلى 10، وهو بالتالي يحتاج إلى دقة تمييز عالية من الدارس على المجهر، وقد تمت معايرة هذا المقياس ليعطي مع العمق في المقطع الصخري العادي خطاً مستقيماً، لهذا فإنه يعد أحد المقاييس المفضلة للاستخدام. وهو يميل ليكون طردياً مع العمق.

تحمل المعطيات التي تم الحصول عليها من معدل القياسات لكل عينة على مخطط البئر(بروفيل البئر)، وتكتب على المخطط ملاحظات تشير إلى أمكنة الفوالق، وعدم التوافق، وطبقات الشيل البيتوميني، والأسرة الحمراء، والأجسام النارية، وقمم شاذات الضغط، وأية ملاحظات أخرى يراها الدارس ضرورية.

تتمثل أفضلية دليل لون الأبواغ على طرائق تحديد النضج الأخرى(كالطاقة الانعكاسية للفترينيت) بأن القياس يتم على مادة شبيهة بتركيبها بتركيب الكيروجين المولد للنفط، ويمكن للدارس الخبير أن يميز بين أشكال الأبواغ الأصلية، والمكهفة، والمعاد تشكلها. لكن من سلبيات هذه الطريقة أنه لم يتم مكننتها حتى الآن، مما يجعلها عرضة للأخطاء الناتجة عن العامل الشخصي للدارس، وذلك على الرغم من وجود مجموعة من نماذج الأشكال البوغية التي تغطي السلسلة الكاملة من العشرين شكلاً.

يتعلق لون الأبواغ بشكلٍ رئيس بدرجة الحرارة العظمى التي تعرضت لها أثناء الطمر، وبشكلٍ قليل جداً بمقدار الزمن الذي أمضته للوصول إلى هذه الدرجة، ولكن دور الزمن يمكن أن يصبح هاماً عندما يستمر الطمر البطيء زمناً طويلاً، ويكون هذا التأثير أكبر بشكلٍ خاص في الدرجات اللونية المرتفعة.

تبدأ النافذة النفطية عند قيمة SCI=3.5، حيث يتولد الغاز الرطب، والمتكثفات المبكرة، ويستمر حتى القيمة 8.5.

تقسّم النافذة النفطية وفقاً لقيم SCI إلى ثلاث مراحل:

1- نضج مبكر SCI= 3.5- 5

2-نضج متوسط SCI= 5- 7

3-نضج متأخر SCI= 7- 8.5

من الجدير ذكره أن خط تدرج SCI يصل إلى قاع البحر عند القيم 0.5- 1.5، وذلك عند حفر البئر في منطقة انخفاس فعال، وفي مقطع كامل(دون ثغرات ستراتيغرافية)، ويتوقف ذلك على حرارة قاع البحر، حيث:

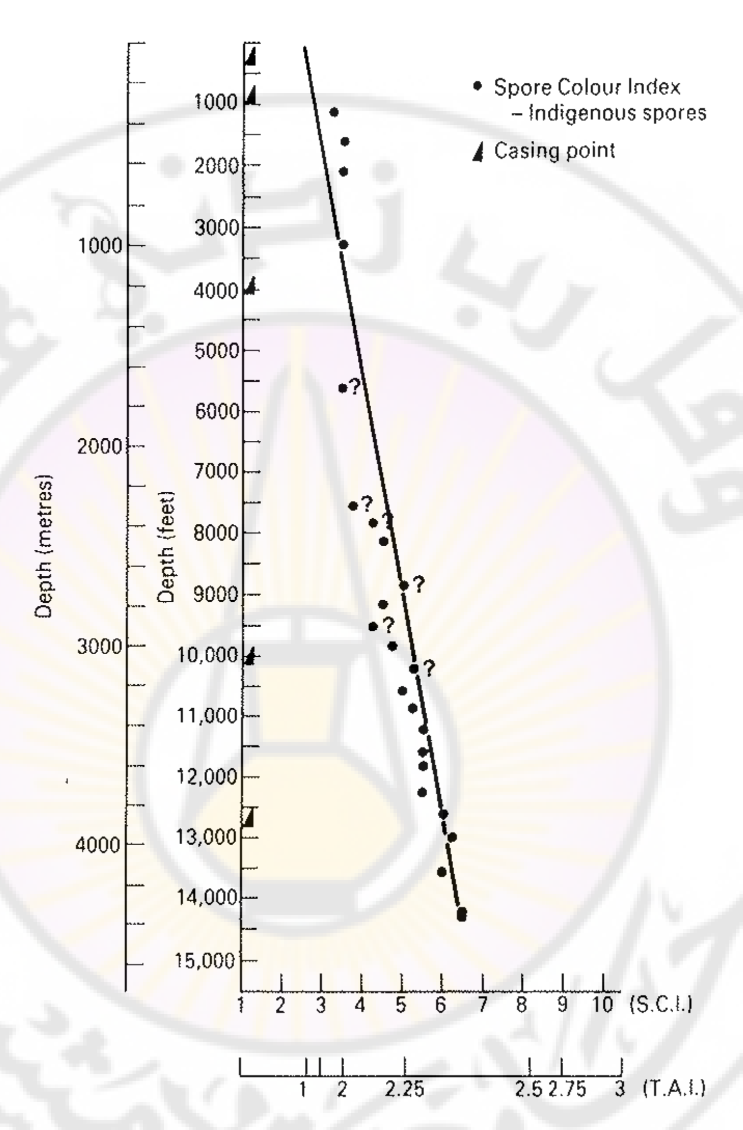
$$SCI\ (sea\ bed) = 0.5 + (sea\ bed\ temp.\ ^{o}C)/20$$

يرتبط التدرج اللوني للأبواغ بين القيم 1 إلى 8 مع التدرج الحراري، حيث:

$$SCI\ grad\ (SCI\ units/Km) = T\ grad\ (temperature\ ^{o}C/Km)/K$$

حيث تتراوح قيم K بين 20 و25.

يوضح الشكل(4-11) مخططاً نموذجياً لتغير دليل تدرج لون الأبواغ(SCI) مع العمق.

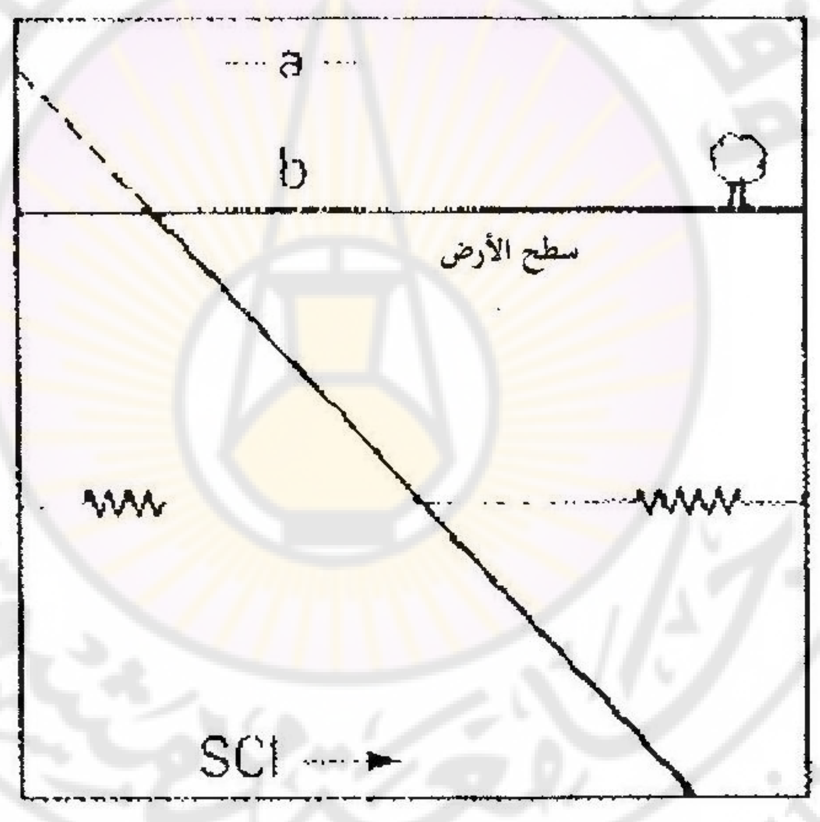


الشكل(4–11). تغير دليل لون الأبواغ مع العمق في مقطع البئر.

تظهر الأشكال(4–12إلى 4–17)حالات انحراف خط تدرج SCS مع العمق عن النموذج الطبيعي، وتفسيرها:

أ– الحالة الأولى(الشكل 4–12): يظهر هذا الشكل عند وجود نهوض عن عمق الطمر ألأعظمي، وقد حصلت إزالة لجزء من المقطع على السطح. إن القيم الظاهرية

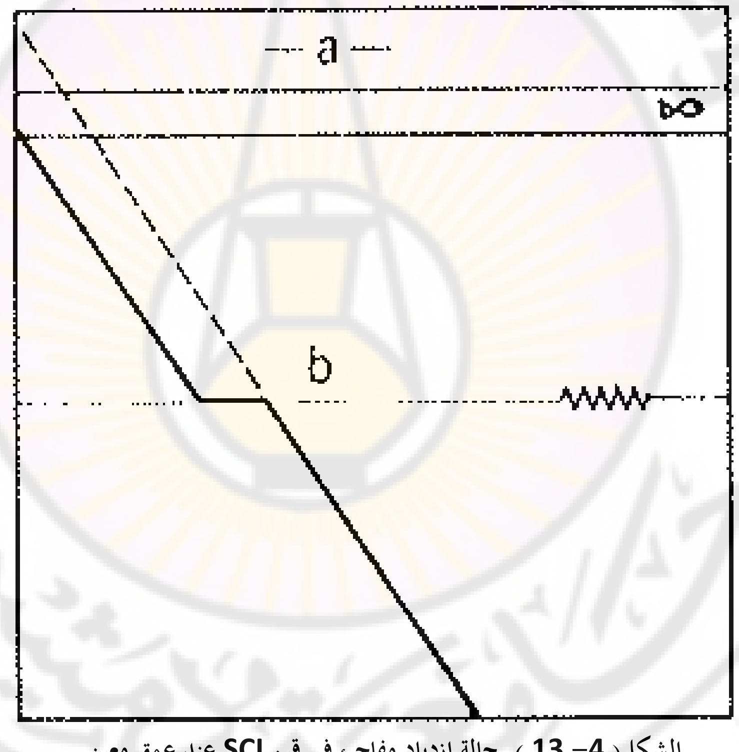
لSCI هنا هي أعلى من المتوقّع، وإن تمديد(امتداد) خط التدرج إلى القيمة المنطقية لحرارة قاع البحر تمكّن من التنبؤ بسماكة المقطع المزال بالتعرية، وبالتالي العمق الأعظمي للطمر الذي وصله المقطع الصخري. من الواضح أن هناك حاجة لبعض المعلومات عن المراحل الأخيرة من التاريخ الجيولوجي للمقطع للوصول إلى تقييم الثغرة الستراتيغرافية، وتقدير المرحلة الزمنية من الانخفاس التي سببت العمق الأعظمي للطمر.



الشكل(4–12). حالة خط تدرج SCS مع العمق في حالة وجود نهوض.

ب– الحالة الثانية(الشكل 4–13): تظهر هذه الحالة وجود انقطاع في خط تدرج SCI في منطقة الثغرة الستراتيغرافية. إن قيم SCI المقاسة هنا متوافقة بشكلٍ كبير مع درجة الحرارة العظمى التي وصلتها الطبقة، وهي تشير إلى أن المقطع الصخري تحت الثغرة

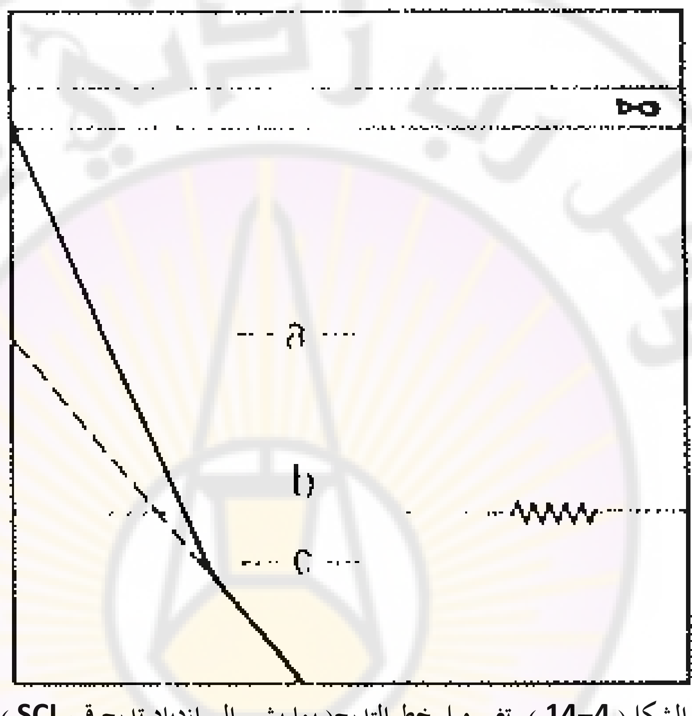
لم يصل إلى درجة الحرارة العظمى التي تعرض لها من قبل. وإذا كان خطا التدرج تحت وفوق الثغرة متوازيين، فإن ذلك يدل على أن التدرج الحراري بقي ثابتاً خلال الزمن. يمكن معرفة العمق الأعظمي للطمر(ab) للجزء الأسفل(تحت سطح عدم التوافق) من خلال تمديد الخط الموافق له نحو الأعلى، كما هو واضح في الشكل حتى الوصول إلى القيمة المتوقعة على السطح.



الشكل(4– 13). حالة إزدياد مفاجئ في قيم SCI عند عمق معين.

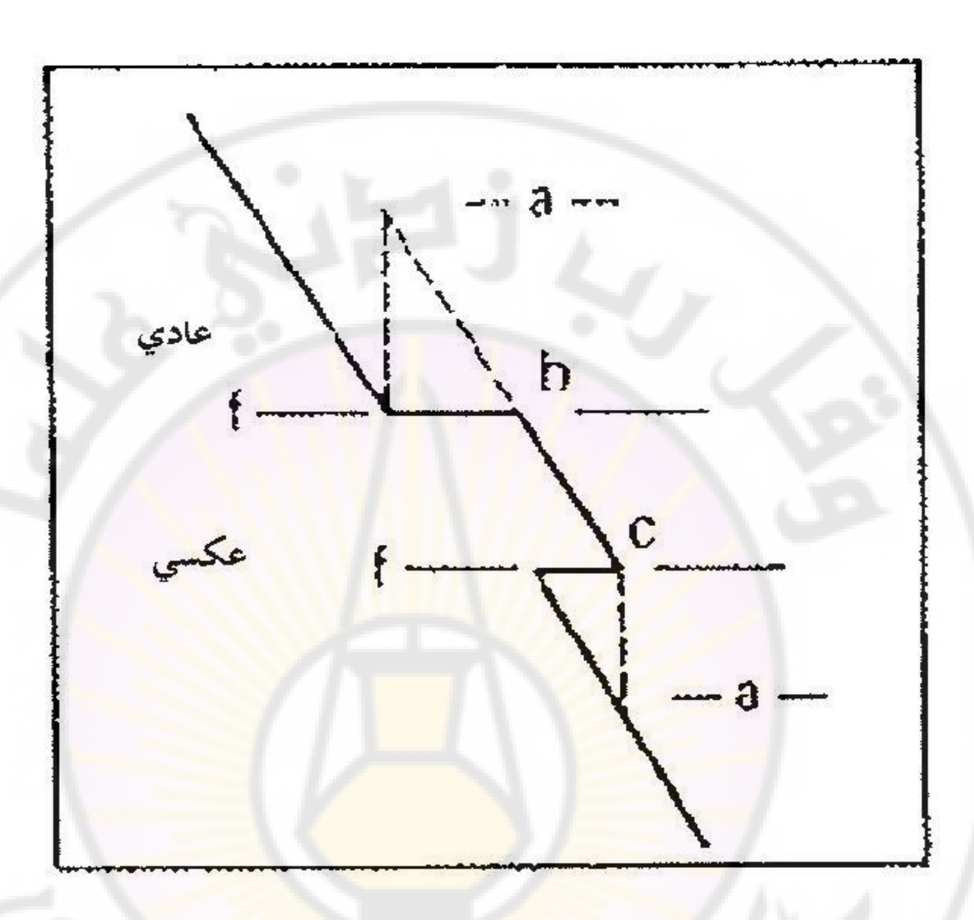
ج– الحالة الثالثة(الشكل 4–14): عندما يبدو المخطط وكأنه يتكون من جزء علوي ذو تدرج معتدل، وجزء سفلي ذو تدرج أكبر، فإن هذه الحالة تشير إلى تغير في التدرج الجيوحراري. إن هذه الحالة غالباً ما تتوافق مع مرحلة من النهوض والتعرية، وإن تمديد

خط التدرج السفلي نحو الأعلى سوف يصل إلى القيمة الأولية القريبة من عدم التوافق الكبير(a).



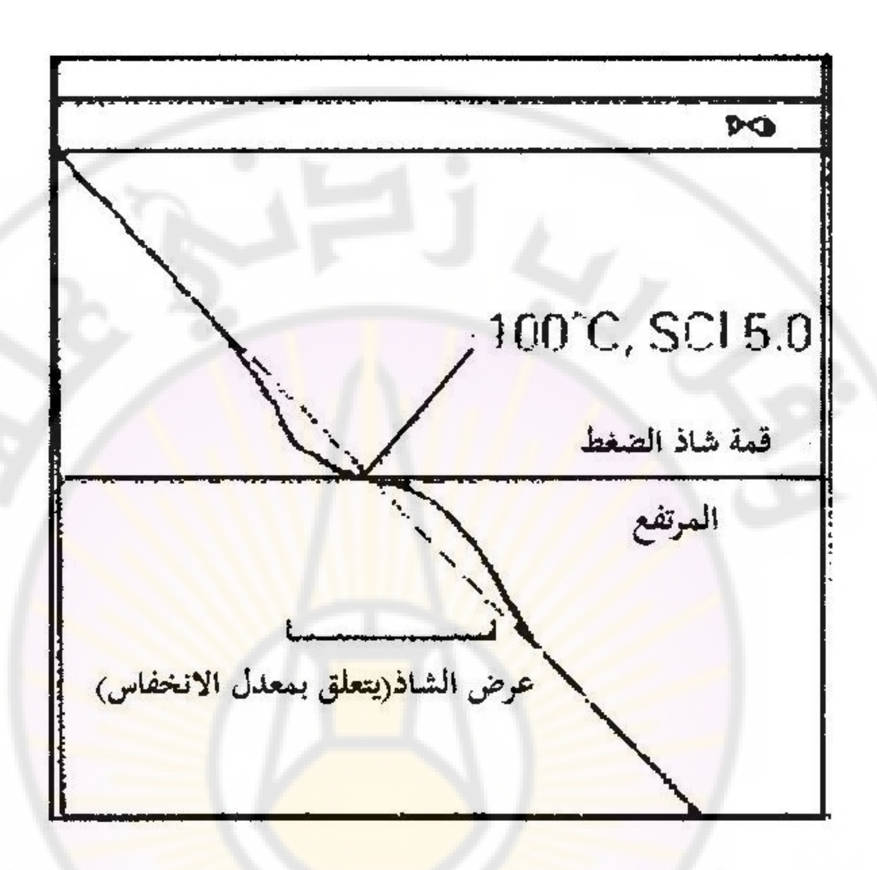
الشكل(4–14). تغير ميل خط التدرج(بما يشير إلى ازدياد تدرج قيم SCI).

د– الحالة الرابعة(الشكل 4–15): وجود مجال عمقي ذي قيم SCI أعلى من المفترض. هذه الحالة تشير إلى وجود فالقين، عادي في الجزء العلوي، وعكسي في الجزء السفلي(كما في الشكل). يمكن أن يكون هناك تأثير لمحاليل حارة تمر من الفالق بشكل دوري. يمكن التعرف على رمية الفالق من التمديد الأفقي لخط التدرج.



الشكل(4–15). وجود مجال عمقي فيه قيم SCI أعلى من القيم المفترضة.

ه- الحالة الخامسة(الشكل 4-16): تناقص في تدرج قيم SCI قبل مستوٍ معين، ثم تزايد بعده، ليشكل الخط منحنيين متعاكسين في الاتجاه، قبل أن يعود ليأخذ استقامة من جديد.تشير هذه الحالة إلى وجود تأثير لشاذ ضغط عالي يترافق مع زيادة في التدرج الحراري، الذي يتوازى مع تغير تدرج SCI. أحياناً يحدث نقصان في قيم تدرج SCI مباشرةً قبل قمة الشاذ الضغطي،لتحدث له بعد ذلك زيادة مفاجئة في قمة الشاذ الضغطي المرتفع. هناك إذن تناقص بطيء في التدرج قبل عودته إلى مساره الطبيعي. يتوقع أن يكون التأثير الأعظمي لشاذ الضغط المرتفع عند قيمة SCI= 4، وذلك عند التدرجات الحرارية المرتفعة، وعند SCI= 5.5، في حالة التدرجات الحرارية المنخفضة.

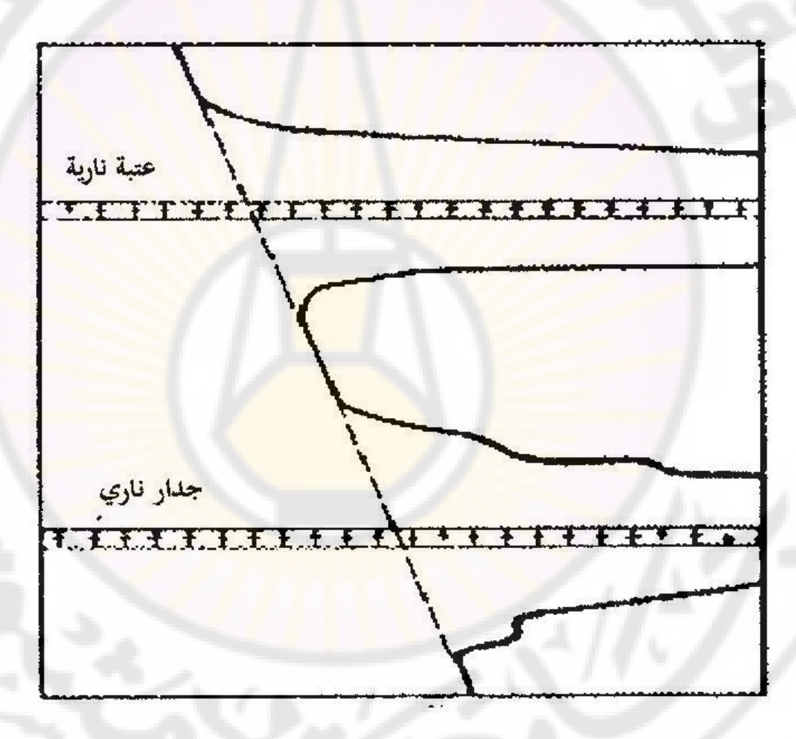


الشكل(4–16). حالة تناقص في تدرج قيم SCI قبل مستوٍ معين، ثم تزايد بعده، ليشكل الخط منحنيين متعاكسي الاتجاه قبل أن يأخذ استقامة من جديد.

و- الحالة السادسة(الشكل 4-17): تتمثل هذه الحالة بوجود جدر واندساسات نارية. يظهر التأثير المميز للجدر والاندساسات النارية على المادة العضوية في الرسوبيات المجاورة. تصل سماكة منطقة التغير الواضح من كل جانب من الاقتحام الناري إلى خمسة أضعاف سماكة هذا الاقتحام. يكون عادةً تغير تدرج SCI نحو العتبة النارية(Sill) ناعماً إلى حدٍ ما، بينما يكون أقل نظامية منه نحو الجدار(Dyke) المائل، وذلك بسبب الموائع الحارة التي تطرد نحو أنظمة الشقوق المجاورة. يكون عمق الاقتحام الناري عادةً حوالي 2كم حيث يمكن استخدامه في تحديد زمن الاقتحام. يمكن للعتبة أن تقتحم أحياناً

لتكون سماكة الرسوبيات فوقها فقط حوالي 100م، لكن تأثيرها التحولي في هذه الحالة يصعب جداً تمييزه، وذلك على الرغم من أن غليان المياه يترك انطباعات فيزيائية هامة على الرسوبيات.

أما بالنسبة للافا فليس لها تأثير حراري واضح على شكل الأبواغ في الأسفل، لكن يمكن أن تظهر بقع بسبب المحاليل المعدنية التي تحررها.



الشكل(4–17). حالة انحراف مفاجئ وكبير في خط تدرج SCS في مجال معين، ثم عودته إلى التدرج الطبيعي.

4–4–3–3– دليل لون الأكريتارتش ACI (Acritarch color Index):

الأكريتارتش هي مستحاثات أشنية دقيقة، ذات تزينات تزداد تعقيداً مع الزمن، وهي متواجدة منذ ما قبل الكامبري وحتى الزمن الحالي، وتعد وسيلة بيوستراتيغرافية مفيدة.

تتكون الأكريتارتش بشكلٍ كاملٍ من المادة العضوية، لونها الأصلي أصفر شاحب، يتغير مع ازدياد النضج إلى اللون الأصفر الذهبي،فالبني الفاتح، فالبني الغامق، وحتى اللون الأسود، وهذه المستحاثات شديدة الاستشعاع في مستويات النضج المنخفضة. تحتفظ الأكريتارتش بأشكالها الصفراء إلى مستويات نضج أعلى بالمقارنة مع الأبواغ، لتتحول بعد ذلك بشكلٍ سريع ومفاجئ إلى اللون البني الشاحب والمتوسط.

تعد الأكريتارتش ذات فائدة مضاعفة، فهي أولاً تصف نضج الكيروجين المشابه لها من ناحية التركيب الكيميائي، وهي من ناحية ثانية ذات قيمة كبيرة في التتابعات الرسوبية ما قبل الديفوني، التي تغيب فيها الأبواغ. يبين الجدول(4-1). الربط ما بين قيم ACI و SCI(Collins., 1988).

الجدول(4-1). مقارنة بين قيم SCI و ACI في تقييم النضج الحراري للمادة العضوية.

SCI	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
ACI	1.0	1.3	1.7	2.1	2.5	3.5	4.5	6.6	9.5

4-4-3-4- دليل لون الكونودونت CCI (Conodont color Index):

الكونودونت هي عبارة عن مستحاثات دقيقة فوسفاتية- عضوية، تستخدم بشكلٍ واسعٍ في الدراسات البيوستراتيغرافية لرسوبيات الباليوزويك البحرية، وتتكون من تناوب طبقات رقيقة من الفلوروأباتيت والمادة البروتينية(Proteinaceous)، وهي ذات لون أصفر شاحب، يتغير مع تقدم درجات النضج إلى اللون البني الشاحب، والبني، ثم إلى البني القاتم،ثم الأسود، فالرمادي، ثم الأبيض، وليصبح أخيراً شفاف وعديم اللون.

ربطEpstein(Epstein et al, 1977) من خلال مقياس لوني- رقمي مدرج من 1 إلى 5، لون الكونودونت بالحرارة التي عانت منها،ثم وسّع (Burntt, 1985) هذا المقياس، ليشمل كافة ألوان تحول الكونودونت، وليصبح التدرج الرقمي من 1إلى 8(الجدول4-2).

يفيد استخدام دليل لون الكونودونت بشكلٍ خاص في التشكيلات العائدة لعمر ما قبل الديفوني، حيث لا تتوفر القسيمات النباتية المنقولة من اليابسة، التي تستخدم في الطرائق الأخرى، وكذلك في الصخور الفقيرة بالمادة العضوية.

الجدول(4-2). مقارنة بين كل من دليل لون الكونودونت، والطاقة الانعكاسية للفترينيت، والمجال الحراري الذي يمكن أن تكون قد عانت منه المادة العضوية.

CCI	اللون	Ro (%)	الحرارة(مْ)
1	عنبري	0.7>	80>
2	بني شاحب جداً	1.3-0.7	140-60
3	بني فاتح إلى متوسط	1.8-1.3	200-110
4	بني متوسط إلى قاتم	3.6-1.8	300-190
5	أسود	5-3.6	400-300
6	رمادي		510-390
7	أبيض		540-520
8	شفاف/عديم اللون		620-600

4-4-3-5-مستوى التحول العضوي(level of organic metamorphism):

يستخدم أيضاً في دراسة نضج المادة العضوية الدليل LOM، الذي يعبر عن مستوى التحول الحراري لهذه المادة، وقد استخدم هذا المقياس في البداية من أجل دراسة فحم الكريتاسي- ايوسين في نيوزيلاندا، وتتراوح قيمه بين القيمة صفر على السطح، والقيمة 20 في الحد الفاصل بين شبه الانتراسيت، والانتراسيت، وتقع النافذة النفطية بين القيمتين 7 و 12، ويتغير عمق الرسوبيات المقابل لهذه القيم، وفقاً لتاريخها الحراري.

4-4-3-6- انعكاسية الفترينيت(Ro):

تبين أن نسبة انعكاس الضوء الوارد على السطح المصقول للفترينيت تزداد بشكل أسي مع ازدياد تعرضه لدرجات حرارية أعلى، وبالتالي فإن نسبة الأشعة المنعكسة تزداد مع ازدياد نضج المادة العضوية، التي يدخل الفترينيت في تركيبها، وعلى هذا الأساس فأنه يستفاد من هذه الميزة باستخدام قيم الطاقة الانعكاسية للفترينيت Ro في تقدير نضج المادة العضوية في الصخور الرسوبية، وقد ساعد ربط هذه القيم مع مؤشرات النضج الأخرى، ومع تراكمات النفط والغاز في تمييز حدود تولد النفط والغاز، حيث تمثل القيمة 0,5% الحد الأدنى لتوليد النفط العادي، بينما يمكن للكيروجين الغني بالكبريت أن يولد، ويطرد النفط الثقيل عند القيمةRo حوالي 0.35%، وتؤخذ عادة القيمة Ro=0.6% كدليل على بداية التراكم الاقتصادي للنفط، وتشير قيم Ro، التي تتراوح بين 0.8 و 1% إلى مرحلة قمة توليد النفط، الذي يتوقف عندما تصبح القيمة Ro حوالي 1.3%، بينما يتوقف توليد المتكثفات الغازية عندما تصبح هذه القيمة حوالي 2% ، ويستمر توليد الغاز الجاف حتى تصبح قيمة Ro حوالي 3.5% .

يتم من أجل قياس انعكاسية الفترينيت تجميع قسيمات من الفحم، أو من الصخور الفحمية، أو من الكيروجين في الراتنج البارد، على سطح مستوي مصقول، وتدرس مجهرياً تحت الضوء الساقط من قبل مختص خبير في بترولوجية الفحم، حيث يقوم بكتابة ملاحظاته، ويقيس الانعكاسية لما بين20 إلى 50 قسيمة فترينيت.

تستخدم العدسات الغاطسة بالزيت في قياس الطاقة الانعكاسية للفترينيت، ويتم قياس النسبة المئوية للضوء المنعكس من الفترينيت الكترونياً، وتسجل القيم على شكل Ro؛ كما يتم أيضاً تعريض هذه المادة العضوية المجمعة للضوء الأزرق، أو فوق البنفسجي، وذلك لملاحظة لون الاستشعاع للمركبات السابروبيلية.

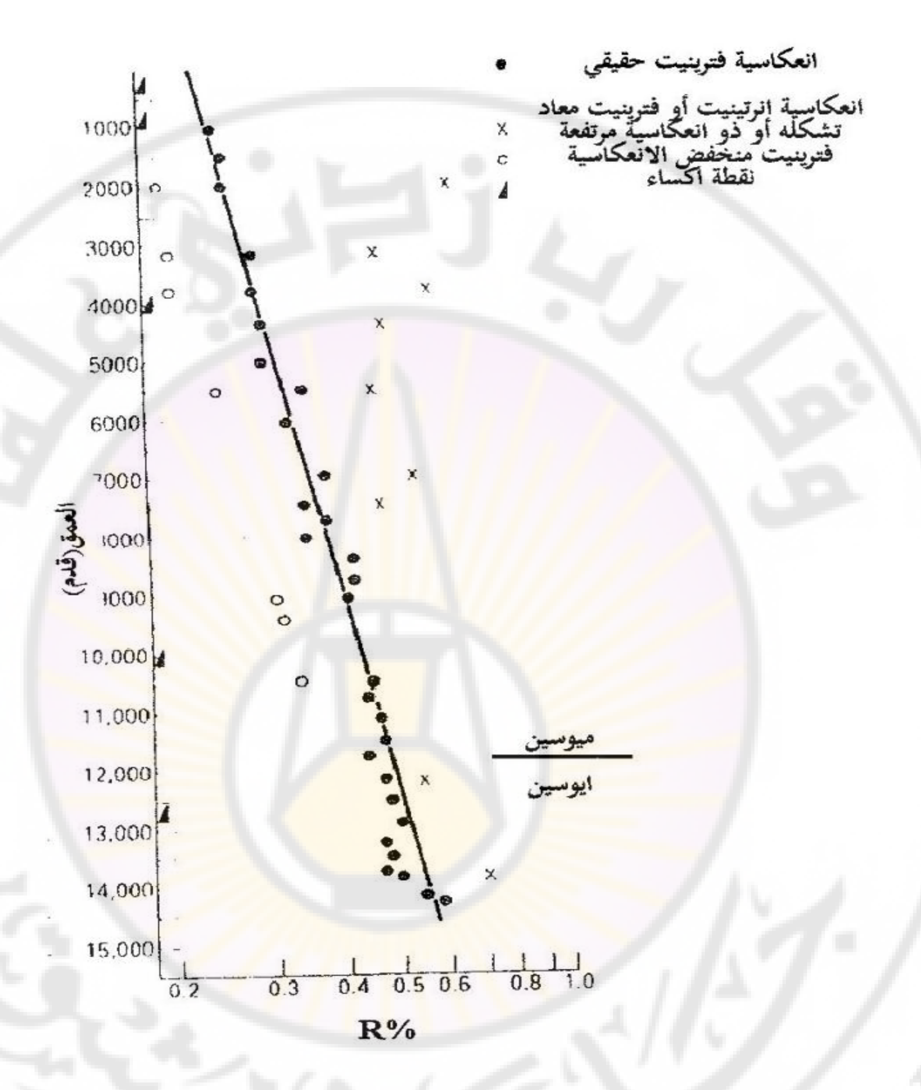
توجد عدة أنواع من الفترينيت تبدي درجات من التباين فيما بينها، ويزداد هذا التباين اعتباراً من تاريخ تشكلها المبكر في الرسوبيات المضيفة، لكن الفترينيت المسيطر في الفحم، وفي الرسوبيات يتشكل من قسيمات النباتات القارية في المستنقعات المائية العذبة والمستقرة، ويبدو الفحم بشكلٍ عام على شكل أرضية تحتوي مستخلصاتٍ أخرى تشكلت كمادة هلامية في المستنقعات الفحمية.

يتميز الفترينيت المحتوى في الرسوبيات السابروبيلية،بطاقة انعكاسية منخفضة، بينما يتميز الفترينيت في الرمال الدلتاوية بطاقة انعكاسية عالية، وبشكلٍ عام، فإن أفضل الخيارات لقياس الطاقة الانعكاسية هو في العينات الفحمية، وخاصةً ذات التطور على نطاق واسع، وكذلك المأخوذة من الأحجار الغرينية الفحمية.

إن السؤال الأول الذي يطرح هو إلى أي حد تمثل القيم الناتجة عن القياس حقيقة المقطع الصخري في البئر. توضع القيمة المستنتجة من كل قياس على شكل قيمة لوغاريتمية مقابل العمق الذي أخذت منه العينة، ويدون على المقطع أيضاً أمكنة الفحم وغيره من الصخور الغنية به، وكذلك أمكنة تواجد الثغرات الستراتيغرافية والفوالق، وأمكنة

أخذ الأكوار الصخرية، وأمكنة الإكساء. تكون الخطوط الواصلة بين القيم اللوغاريثمية لنتائج قياس الطاقة الانعكاسية مستقيمة بين أسطح عدم التوافق الطبقي، وإذا لم يكن هناك برهان واضح على عكس ذلك، فإن هذه الخطوط تكون عادةً متوازية في الاتجاهين المتقابلين من عدم التوافق الطبقي، حيث يبقى الخط الواقع فوق سطح عدم التوافق الطبقي العلوي متصلاً حتى السطح. إن قيمة Ro التي يمكن استنتاجها في قاع البحر هي من حوالي 0.18(في المياه الباردة) حتى حوالي 0.2(في المياه الدافئة).

يبين الشكل(4-18) مخططاً نموذجياً لبئر، تم فيه اختيار خط التدرج بشكل نموذجي جداً، حيث اختيرت العينات بعناية فائقة، لذلك نجد أن الفرق بين توزع القياسات محدود جداً، لكن في كثير من الحالات الأخرى، وبسبب طبيعة المقاطع الصخرية في الآبار، أو بسبب الاختيار العشوائي، تكون الفروق في توزع نتائج القياسات كبيرة، مما يعيق التقييم الإقليمي.

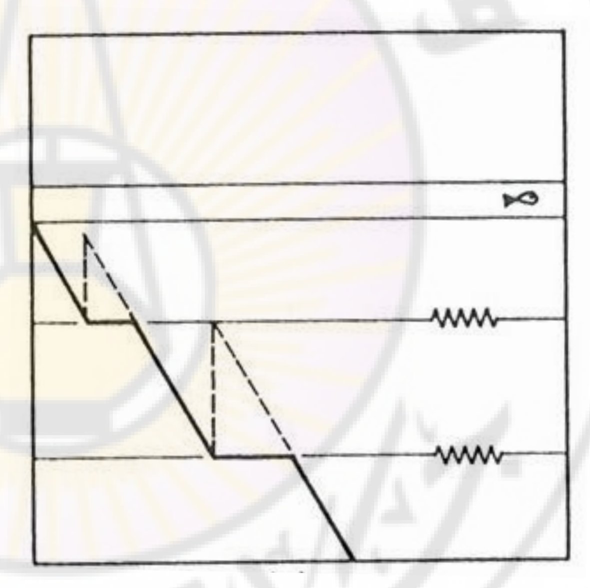


الشكل(4-18). مخطط نموذجي لانعكاسية الفترينيت مقابل العمق في المقطع الصخري لأحد الآبار.

يبين الشكل(4-18) في الحقيقة حالة نموذجية لمخطط تغير قيم انعكاسية الفترينيت مع العمق، لكن الواقع العملي يبين أن هناك العديد من الحالات التي يمكن أن نصادفها في الواقع العملي، والتي نصادف فيها انحرافاً عن الحالة السابقة. إن أهم هذه الحالات هي:

1–وجود انزياح رأسي لخطوط التدرج فوق وتحت سطح عدم التوافق(الشكل 4–19):

تشير هذه الحالة إلى وجود مقطع صخري محذوف، مع العلم بأن مقدار الانزياح يعادل مقدار المقطع الصخري المحذوف. وإذا ما تم حذف الجزء من المقطع، الذي يحتوي أيضاً على سطح عدم توافق آخر، فإن الانزياح الرأسي يقيس مجموع المقطع الذي تراكم ثم أزيل.

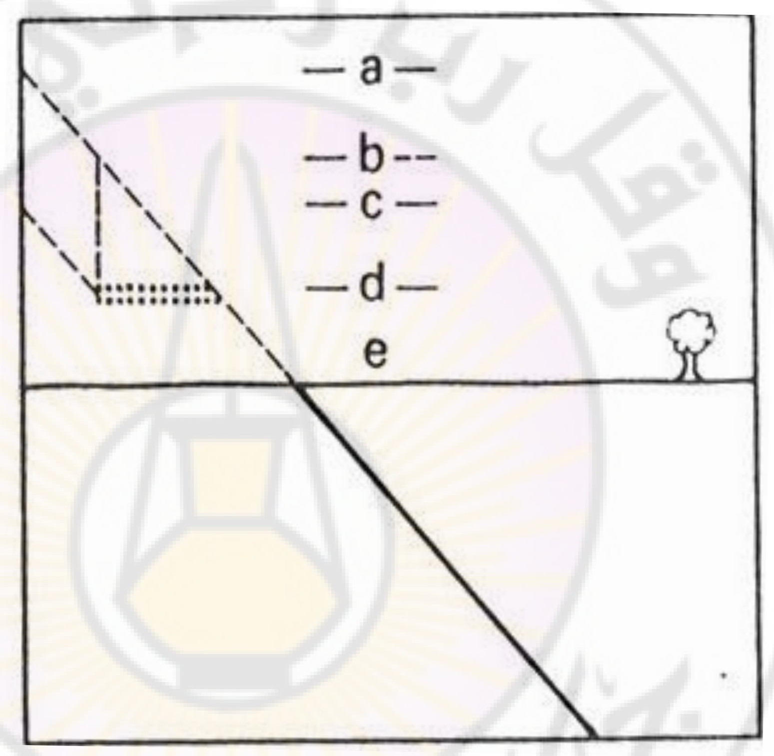


الشكل(4–19). تأثير عدم التوافق الطبقي على خط تغير قيم انعكاسية الفترينيت مع العمق.

2–قيمة الانعكاسية في قمة المقطع المحفور أكبر من 0.18– 0.20(الشكل 4–20):

تشير هذه الحالة إلى وجود نهوض وتعرية. يسمح تمديد خط التدرج ليصل إلى بداية قيمة التدرج الأولى المفترضة بمعرفة مقدار الانزياح الرأسي، الذي يكافئ الجزء المفقود من المقطع. إذا كان الجزء المفقود يحتوي على عدم توافق، فإن الانزياح الرأسي(a.e)

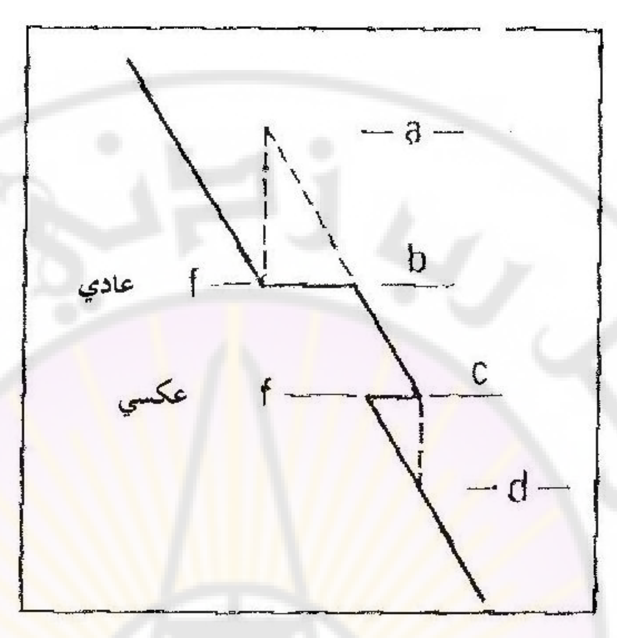
يعادل مقدار المقطع الصخري، الذي تراكم خلال مرحلتي الانخفاس، وبالتالي هو أكبر من القيمة الفعلية للمقطع الذي أزيل بالتعرية والحت (c.e). إن عمق الطمر الأعظمي لأي مستوي يعطى من الناحية النظرية بإضافة (b.e) إلى عمقه.



الشكل(4–20). قيمة انعكاسية الفترينيت أكبر من 0.18– خ0.20، بالإضافة إلى وجود عدم توافق.

3–انزياح خط التدرج في الأمكنة الفالقية(الشكل 4–21):

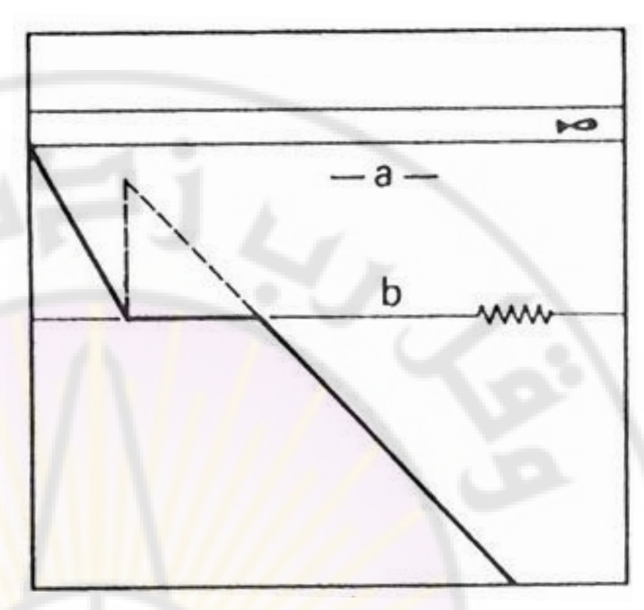
توضح هذه الحالة علاقة خطوط التدرج مع الفوالق، التي هي مماثلة لعلاقتها مع عدم التوافقات. يمكن أن يكون للمحاليل الحارة التي تحملها الفوالق تأثيراً هاماً،وذلك إذا استمر تدفقها لفترة زمنية طويلة، أو إذا كانت الموائع حارة جداً.



الشكل(4-21). انزياحات في خطوط التدرج ناجمة عن الفوالق.

4-عندما يكون خطا التدرج فوق وتحت عدم التوافق غير متوازيين(الشكل4-22):

تشير هذه الحالة إلى أن تغيراً في التدرج الحراري قد حصل بالتوافق مع النهوض الذي تلاه عملية تعرية.



الشكل(**4–22**).اختلاف ميل خط التدرج فوق، وتحت سطح عدم التوافق.

5–ازدياد طفيف في قيم التدرج تبدأ بانحناء خفيف في خط التدرج تحت عمق معين(الشكل 4–23):

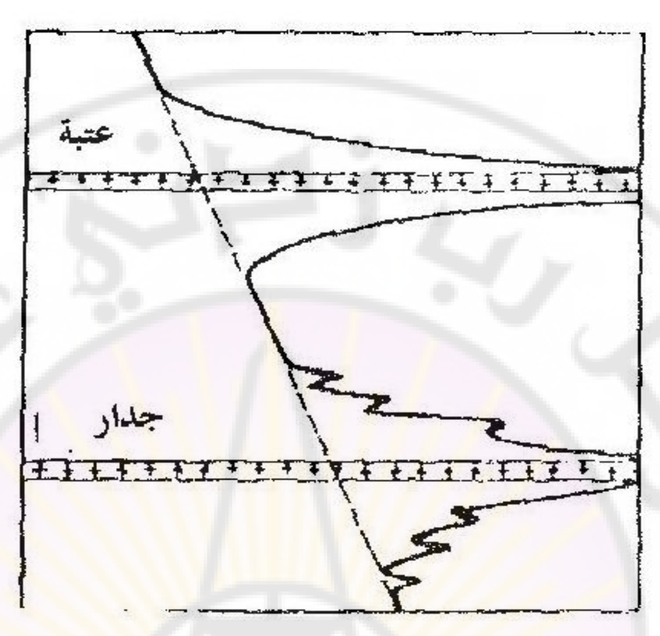
تشير هذه الحالة إلى وجود منطقة شاذ ضغط مرتفع، وهو في الحقيقة أقل تأثيراً بكثير على منحني الفترينيت منه على منحني SCl، ولا يظهر هذا التأثير في قمة منطقة الشاذ المرتفع، وإنما تحته بمسافة ما، وهو يؤدي إلى رفع قيم الانعكاسية.



الشكل(4–23).ازدياد طفيف في قيم التدرج تبدأ بانحناء طفيف

6–انحناء حاد في خط التدرج يشير إلى زيادة كبيرة في قيم التدرج ضمن مجال أو مجالات محددة، قبل أن يعود إلى مساره الطبيعي(الشكل 4–24):

تشير هذه الحالة إلى وجود اندساسات نارية، حيث تؤثر هذه الاندساسات تأثيراً قوياً على منحني الطاقة الانعكاسية للفترينيت، مع مجال تحول(metamorphism) متطابق مع ذلك الموجود في لون الأبواغ.



الشكل(4–24). انحناء حاد في خط التدرج يشير إلى زيادة كبيرة في قيم التدرج ضمن مجال، أو مجالات محددة، قبل أن يعود إلى مساره الطبيعي.

4–4–4– معايير أخرى:

4–4–4–1– المعادن الطينية: إن المعادن الطينية المكونة للصخور الأرجيليتية هي الكاولينيت، الايليت، والسمكتيت، وهي تترافق عادةً مع وجود كميات أقل من الكربونات، والأكاسيد المعدنية، والسولفيدات، والفلدسبارات، ومعادن السيليكا. يتعرض الإيليت أو الموسكوفيت المائي أثناء الطمر لإعادة تبلور، ويؤدي هذا التحول التدريجي إلى ازدياد في حدة قمة منحني الإيليت في نتائج تحليل أشعة إكس(X-ray diffractograms). يمكن للمعايير الخاصة بهذه الظاهرة أن تستخدم لقياس التطور الدياجينيزي، لكن المشكلة في هذا الأمر أن الإيليت غالباً ما يمكن أن يتراكم في الرسوبيات الحديثة من رسوبيات قديمة معاد تشكلها، وبالتالي تكون قد تعرضت قبل أن تتراكم في الرسوبيات الحالية إلى درجة ما من التحول الدياجينيزي، كما أنه يمكن أن يكون مختلطاً مع حبيبات ناعمة جداً من الموسكوفيت الذي يعطي للبيكات أيضاً شكلاً

حاداً. لكن وعلى الرغم مما سبق فإنه يمكن استخدام ظاهرة تبلور الإيليت في تقويم الدياجينيز في الأعماق الأكبر من قاعدة النافذة النفطية.

يتميز السمكتيت في الرسوبيات بشبكة ممددة، وغالباً ما يكون على شكل طبيقات طينية مختلطة مع الإيليت. تصبح المركبات القابلة للتمدد غير مستقرة مع ازدياد الطمر، وتخسر مياهها تدريجياً، وفجأةً تبدأ كل البلورات الحاوية على أكثر من 70% سمكتيت بالتحول إلى إيلليت، وتستمر هذه العملية بشكلٍ سريع، حتى تصبح نسبة السمكتيت حوالي 30% ،لتتناقص بعدها سرعة التحول إلى إيلليت بشكل كبير. تتضمن هذه العملية امتصاص لشوارد البوتاسيوم، وتحرير للمياه، وبعض الكاتيونات الأخرى. تبدأ العملية السابقة في حالة التدرج الحراري المعتدل في الدرجة 100مئوية تقريباً، ويعتقد أنها ذات أهمية كبيرة في تشكيل شاذ ضغطي مرتفع. يتم تحليل محتوى السمكتيت، وتركيبه عن طريق جهاز الأشعة السينية البلوري(الكريستالوغرافي)، ويظهر في البئر المقطع المكون من نسبة عظمى من السمكتيت في الطبقات الطينية المختلطة(مع الإيلليت) تغيراً مفاجئاً في شكله، يمكن استخدامه كدليل على الحرارة القديمة، وكمؤشر على النضج والحرارة والملوحة في الرسوبيات المحيطة.

4-4-4-2- تحليل مسار الانفلاق: يؤدي التحول الإشعاعي لليورانيوم 238(^{238}U) في الأباتيت إلى إحداث تشققات خطية دقيقة جداً في بنيته البلورية تسمى انفلاقات، يزداد عددها مع ازدياد العمر ، ولكنها تبدأ بالالتحام اعتباراً من نهاياتها مع ازدياد الحرارة، لتلتحم كلياً ضمن الظروف الجيولوجية عندما تصل الحرارة إلى حوالي 150مْ. لذلك يعد وجود هذه الظاهرة مفيداً في اكتشاف تاريخ التبريد في الوحدات الرسوبية.

4-5- معالقة بين معاملات النضج:

يظهر الشكل(4-25) معالقة تقريبية بين أنواع مختلفة من دلائل النضج الحراري للمادة العضوية، وعلاقتها مع مرحلة النضج التي وصلتها هذه المادة، وتوليد المواد الهيدروكربونية منها.

Maturation rank		% Volatiles in coal (d.a.f.)*	Max. paleo Temp. °C	Microscopic parameters						Chemical parameters						
								Fluorescence			Pyrolysis					
Kerogen	Coal			Vitrin refl. %R_o	TAI	SCI	Conodant alteration index	Color of alginite	λ Max (nm)	CPI	T_{max}	P.I.	C wt%	H wt%	H/C wt%	Hydrocarbon products
Diagenesis	Peat			0.2				Blue green		5			67	8	1.5	Bacterial gas
		60			1 Yellow			Greenish yellow								
	Lignite			0.3		1	1 Yellow		500		400					
										3			70	8	1.4	Immature heavy oil
				0.4		2										
	Sub-bitumin C							Golden yellow		2	425					
	Sub-bitumin B		50	0.5		3			540				75	8	1.3	
Catagenesis	Sub-bitumin A	46										0.1				
				0.6	2 Orange											
	High volatile bituminous C			0.7		4				1.5	435					
	High volatile bituminous B		80	0.8				Dull yellow		1.2		0.2	80	7	1.1	Wet gas and oil
						5	2 Light brown		600							
	High volatile bituminous A	33		0.9												
				1.0						1.0	450	0.3				
	Medium volatile bitumin					6		Orange	640				85	6	0.85	
			120	1.3								0.4				Condensate
		25						Red								
				1.5	3 Brown	7			680		475		87	5	0.7	
	Low volatile bitumin						3 Brown									
			170	2.0		8										
	Sem-anthrac.	13									500					Dry gas
Metagenesis			200	2.5	4 Brown/black	9	4 Dark brown	Nonfluorescent			550		90	4	0.5	
	Anthracite			3.0												
													94	3	0.38	
					5 Black	10										
		4	250	4.0			5 Black									
	Meta-anthrac.			5.0									96	2	0.25	

*Dry ash free

الشكل(4-25). معالقة بين أنواع مختلفة من دلائل النضج الحراري، وبين هذه الأنواع وأنواع المواد الهيدروكربونية المتولدة منها.

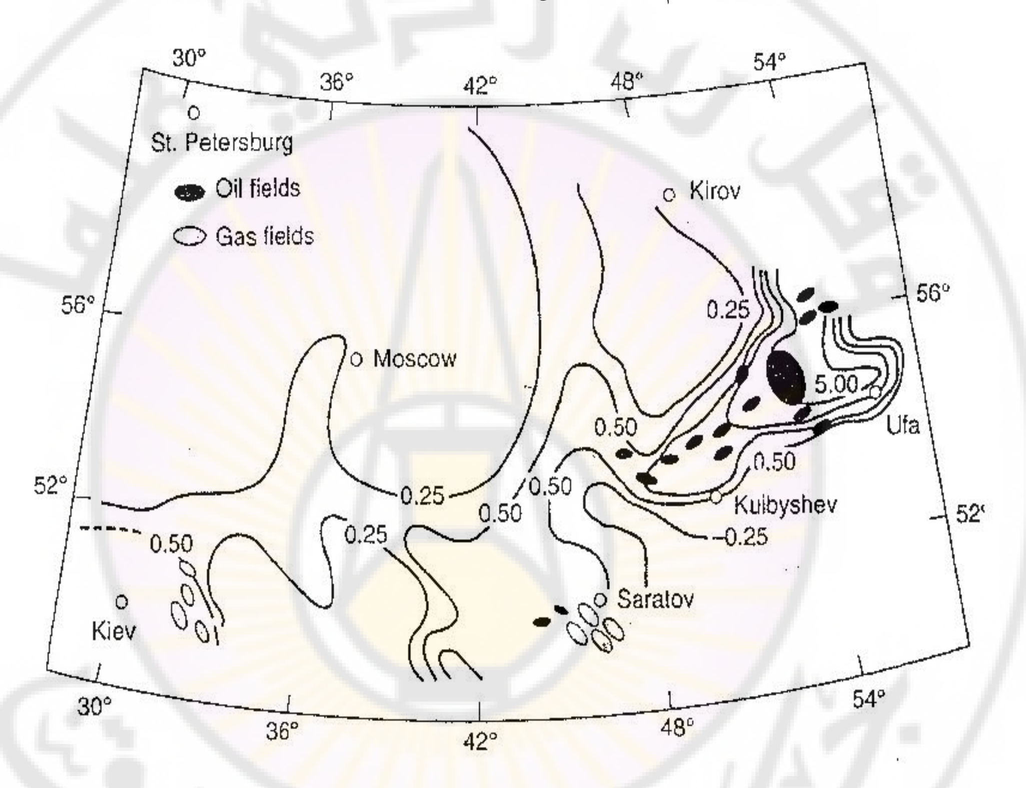
4-6- الميزات الكمية و النوعية للمادة العضوية في الصخور المولدة:

4-6-1- نسبة المادة العضوية:

يعبر عن نسب المادة العضوية في الصخور عادةً عن طريق نسب الكربون العضوي الكلي. تتميز بعض الصخور، كمعظم الصخور الرملية، والأسرة الحمراء، والصخور الكلسية البيضاء بنسب كربون عضوي منخفضة جداً، بينما يمكن أن تتغير نسبالكربون العضوي في صخور أخرى ضمن مجالات واسعة، فتتزايد هذه النسب في صخور الشيل على سبيل المثال اعتباراً من الصخور حمراء اللون حتى الخضراء، فالرمادية، فالسوداء، حيث يمكن أن تتغير بين أقل من 0.1% في صخور الشيل الرمادية المخضرة، وحتى أكثر من 17% في صخور الشيل السوداء. من جهةٍ أخرى تتعلق نسب الكربون العضوي في الصخور بشكلٍ وثيق بمقاييس الحبيبات فيها، حيث تزداد هذه النسب مع تناقص حجم هذه الحبيبات، ففي الصخور الكربوناتية تكون أعظم النسب في الأوحال الكلسية، بينما تكون أقلها في الصخور ذات الحبات الهيكلية.

يعد السؤال عن نسب الكربون العضوي المطلوبة للصخور المولدة الجيدة، من الأسئلة الهامة التي تطرح لتقييم واستكشاف هذه الصخور، حيث يتطلب وجود المناطق البترولية توفر صخور مولدة تحتوي على نسب معقولة من الكربون العضوي، فقد قام رونوف على سبيل المثال بتحديد نسب الكربون العضوي في أكثر من ألف عينة صخرية من صخور الشيل من عمر الديفوني العلوي ضمن كامل البلاتفورما الروسية اعتباراً من كييف غرباً وحتى أوفا شرقاً، ثم أنشأ خريطة كنتورية لتوزع الكربون العضوي في هذه الصخور متضمنة مواقع الحقول البترولية(الشكل 4-26)، وقد بينت هذه الخريطة أن جميع الحقول النفطية مترکزة بالقرب من كويبيشيف وأوفا(Kuibyshev and Ufa)، حيث قيم TOC تتراوح بين 0.5 و 5% وزناً، كما توجد بعض الحقول الغازية في مناطق كييف و

ساراتوف في الجنوب حيث قيم TOC حوالي 0.5%، ولا توجد أية مكامن نفطية أو غازية من الديفوني في الجزء الشمالي من البلاتفورما الروسية الممتدة من الشرق وحتى الحدود الروسية غرباً، حيث قيم TOC أقل من 0.25%.



الشكل(4–23). الخريطة الكنتورية لتوزع الكربون العضوي في رسوبيات الديفوني الأعلى في السطيحة الروسية، التي وضعها رونوف 1958 اعتمادا على نتائج تحايل أكثر من 1000 عينة بئرية.

بينت الدراسات التي أجراها رونوف بهدف ربط تلك المعطيات حول توزع الكربون العضوي في رسوبيات الديفوني العلوي في البلاتفورما الروسية، مع بيئات وأوساط الترسيب، وتوصل نتيجة هذه الدراسة إلى أن هذه الرسوبيات قد توضعت في الجهة الشمالية الغربية والغربية من هذه البلاتفورما في أوساط مؤكسدة بشدة، وفي بيئات قارية ولاغونية، و نسب الكربون العضوي فيها أقل من 0.25%، بينما تتحول نحو الشرق

إلى أوساط بحرية، تكون شديدة الإرجاع في المناطق البترولية في الجهة الشرقية، والجنوبية الشرقية حيث يمكن أن تصل نسبة الكربون العضوي إلى أكثر من 5%.

على الرغم من أن وجود الكربون العضوي، أو المادة العضوية بكميات هامة يعد أحد أهم الدلائل على الصخور المولدة للبترول، لكن الجدل يبقى حول الحد الأدنى الذي يجب أن لا يقل عنه محتوى الكربون العضوي ليصبح الصخر مولداً.

يمكن لبعض الصخور الأم أن تحتوي على كمية من الكربون العضوي تصل إلى 10%، لكن محتوى معظمها من هذه المادة يتراوح ما بين 0.8 و 2%، وحسب تقديرات ج.هانت، فإن محتوى المادة العضوية في معظم الصخور الأم يتراوح بين 0.5و5%، ووفقاً لمعطيات تيسو، و ويللت (1981)، فإن القيمة الوسطية للكربون العضوي في الصخور الطينية الأم تقدر بحوالي 2%، وفي الصخور الكربوناتية حوالي 0.6%؛ أما بالنسبة للحد الأدنى المطلوب من المادة العضويةلكي يصبح لدى الصخر إمكانية التحول إلى الصخور الأم، فإن معظم الباحثين (أمثال لارسكايا، 1977، و دو، 1979، و تسو و ويللت، 1981، و أكرم حاجاييف، 1982) يتفقون على أنه يمكن اعتبار الصخور الطينية، التي تحتوي على 0.5% فما فوق من المادة العضوية صخوراً أماً ممكنة، أو كامنة، وتتراوح القدرة التوليدية لهذه الصخور ما بين الضعيفة، والعالية؛ وتعد النسبة 0.3% من المادة العضوية في الصخور الكربوناتية هي الحد الأدنى ليتم اعتبار هذه الصخور ذات إمكانية توليدية كامنة. لكن لابد من الإشارة إلى أن هناك كثير من الباحثين، الذين يعتقدون أنه يمكن التعويض عن النقص في نسبة المادة العضوية، على أن لا يكون كبيراً، بالمقاييس الكبيرة للصخور الأم، أو بوجود الأنواع العضوية المناسبة جداً (أي ذات القدرة التوليدية العالية).

4-6-2- نوعية المادة العضوية:

يعد محتوى الهيدروجين في المادة العضوية أهم العوامل المتحكمة بتولد النفط والغاز، حيث تزداد كمية البترول المتولدة والمطرودة من الصخور بازدياد النسبة الذرية H/C. فالمواد العضوية السابروبيللية تنتج عن تخريب وبلمرة منتجات المواد العضوية الليبيدية والدسمة، كالأبواغ والطحالب البلانكتونية المترسبة أصلاً في الأوحال تحت المائية، البحرية، والبحيرية، في أوساط فقيرة بالأكسيجين. تتميز الموادالعضوية السابروبيللية(كالمواد الدسمة والزيوت، والراتنجات، والشموع..) بمعدلات H/C مرتفعة تتراوح غالباً بين 1.3 و 2.0 (انظر الجدول 4-3).

تتميز المواد العضوية الهيومية بمعدلات ذرية H/C منخفضة، غالباً أقل من 0.9(التي تمثل الحد الأدنى لتكون المادة العضوية ذات أهمية في توليد النفط. تأتي المواد الهيومية من الخلايا والجدر النباتية، التي تتكون بشكل رئيس من اللغنين، والسيلولوز، إضافةً إلى العفص الأروماتي(Aromativ tannins)، التي تعد ذات مقاومة عالية للتعفن.

ستأتي مستخلصات الليبتينيت بشكلٍ رئيس من الطحالب، الأبواغ، الصموغ، الشموع، والحراشف الحيوانية(Cuticle).

الجدول(4-3). تصنيف المادة العضوية في الفحوم، وفي الصخور الرسوبية، مصدرها، أنواع الكيروجين الناتجة، والنسب الذرية للهيدروجين والأكسيجين إلى الكربون في كل منها.

نوع المادة العضوية	هيومية		سابروبيللية	
مجموعات المستخلص الفحمي	انرتينيت	فترينيت	لبتينيت(إكسينيت)	
البنية والإشعاع	غير مشع، لا بلوري(لا شكلي)		مشع، لا بلوري(لا شكلي)	
أنواع الكيروجين	IV	III	II	I
H/C	0.6– 1	0.5– 1	0.8– 1.5	1 –1.9

O/C	0.01– 0.3	0.02– 0.4	0.03– 0.2	0.02– 0.1
المصدر	اليابسة– المواد العضوية المعاد تشكلها		البحار– البحيرات– اليابسة	



الفصل الخامس

التسرب البترولي، والاستكشاف الجيوكيميائي السطحي

5-1مقدمة:

يعرّف التسرب البترولي بأنه شاهد مرئي على سطح الأرض، على رشوحات حالية، أو تمت في الزمن الماضي، للنفط، أو الغاز، أو البيتومين من تحت سطح الأرض. نجد من هذا التعريف أن الرشوحات غير المرئية لا تدخل في تعريف التسربات.

استخدمت التسربات النفطية في أماكن مختلفة من العالم منذ آلاف السنين، فقد كان الأسفلت يستخدم في مواد البناء في منطقة الشرق الأوسط منذ ثلاثة آلاف عام قبل الميلاد،ويعد البيتومين يعد من أهم مواد تحنيط المومياء في مصر، التي كانت تتم منذ حوالي 1300سنة قبل الميلاد ولمدة تزيد عن 1600 سنة.

تعد التسربات ذات أهمية خاصة في استكشاف أحواض، ومناطق بترولية جديدة، وذلك للأسباب التالية:

1-كونها تقلل من نسبة المخاطرة الاستكشافية.

2-لأنها تؤكد وجود صخور مصدرية ناضجة، تمكنت من توليد، وطرد المواد البترولية.

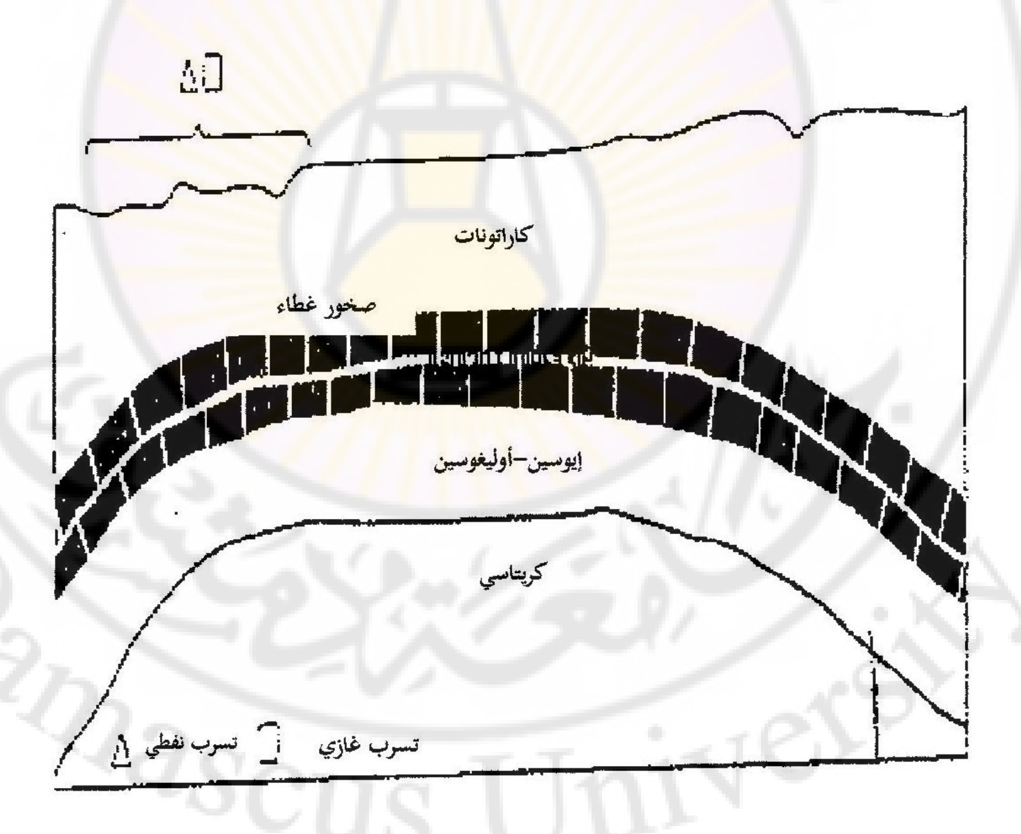
3-تؤكد وجود طريق نفوذ يسمح بهجرة المواد المتولدة إلى الطبقات الخازنة.

4- ترفع من احتمالية توفر صخور خازنة، ذات مسامية ونفوذية مناسبتين.

5- ترفع من احتمالية وجود مصائد مناسبة، ذات صخور غطاء كتيمة أثناء وبعد التراكم.

وبالتالي فإن وجود هذه التسربات يرفع من احتمالية تحقيق جميع متطلبات وجود التراكم البترولي.

من الجدير ذكره أن عدداً كبيراً جداً من المقاطعات البترولية الهامة في العالم قد تم اكتشافها أولاً من خلال التسربات السطحية للنفط والغاز، فتشير المعطيات النظرية على سبيل المثال إلى أن أول الآبار، التي أكدت وجود اكتشافات بترولية اقتصادية، في كل من كندا، بنسلفانيا، أوكلاهوما، كاليفورنيا، وتكساس، كانت قد حفرت جميعها بالقرب من تسربات سطحية نفطية، وكذلك هو الأمر بالنسبة لأول بئر استكشافي في حقل مسجد سليمان(Masjid-i-Sulaiman) في إيران، الذي يعد أول اكتشاف بترولي عملاق في منطقة الشرق الأوسط، والذي حفر بالقرب من بعض التسربات النفطية، والغازية(الشكل 5-1)



الشكل(5-1). تسرب النفط والغاز عبر الصخور الكلسية المشققة في تشكيلة أسمري في حقل مسجد سليمان في إيران.

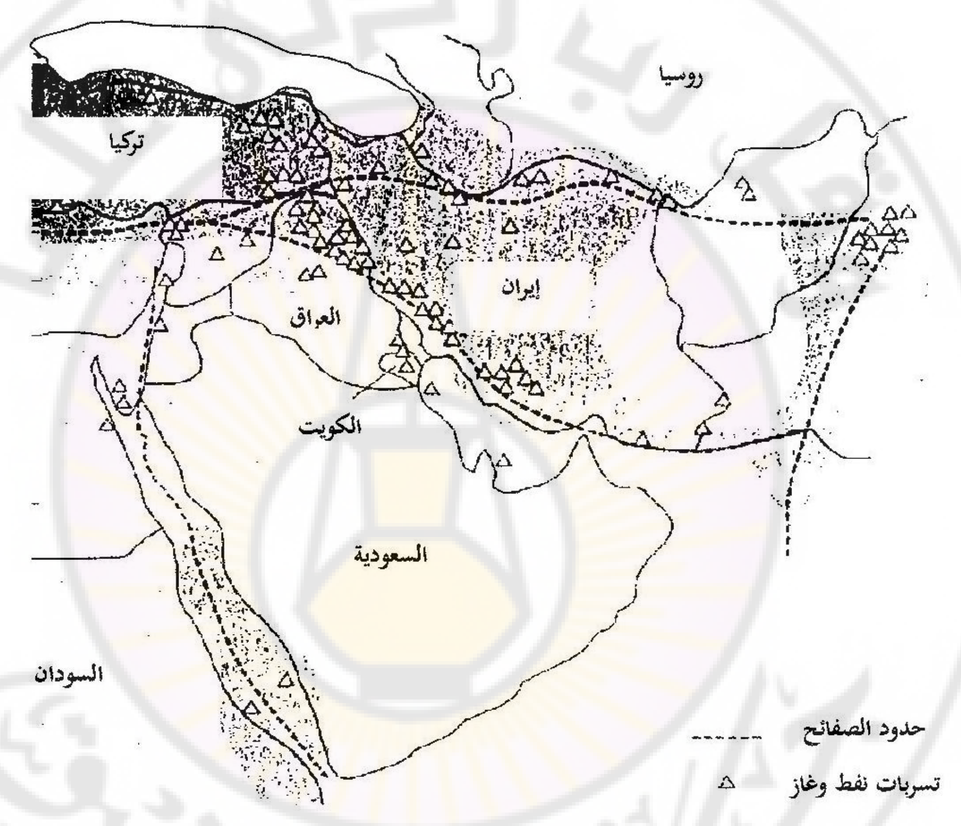
2-5-جيولوجية التسربات(Geology of Seeps):

يمكن للتسربات أن تحدث في أي مكان يوجد فيه طريق نفوذ إلى السطح يسمح بإمرار المواد الهيدروكربونية من الطبقات المصدرية الناضجة، أو من الخزانات البترولية الراشحة. إن هذه التسربات شائعة عادةً في تكشفات سطوح عدم التوافق، وفي الطبقات وحيدة الميل، وعلى امتداد بعض الفوالق، كما أنها تتواجد أحياناً في مناطق الاندساسات النارية، والقبب الملحية.

تحتضن الصخور الرسوبية الحديثة معظم التسربات في المناطق النشطة تكتونياً، وذلك كالأحواض الثلاثية(Tertiary Basins) الصغيرة في كاليفورنيا، التي تحتوي مئات التسربات النفطية، ويمكن اعتبار النفط المتسرب إلى أحد الآبار المائية، التي لا يزيد عمقها عن عدة أمتار في مدينة اللاذقية السورية كأحد التسربات النفطية في المناطق النشطة تكتونياً؛ كما أن هناك كثير من التسربات البترولية في الجوانب المتحركة من الأحواض، وذلك كجيوسينكلينال ما بين النهرين. تنتشر التسربات أيضاً على امتداد حواف الأحواض، وذلك في الأمكنة التي تسمح لعدم التوافقات الطبقية، والتشكيلات المنتجة، أن تصل إلى السطح.

يعد تمزق الصخور المغطية، وتسرب النفط على امتداد الشقوق الصغيرة والفوالق، من الظواهر الشائعة في المناطق الزلزالية، على امتداد أماكن التصادم القاري. يبين الشكل 2-5 مثالاً على هذه الظاهرة من منطقة الشرق الأوسط، حيث تؤدي طبيعة الحركة في كلٍ من الصفيحتين العربية واليوراسية إلى تصادم كل من أراضي العراق، وإيران بشكل عنيف، ومنتظم، ينتج عنه تسربات عديدة بالقرب من الأماكن الحدودية لتلاقي هاتين الصفيحتين، ويؤدي اجتماع كل من الشقوق والفوالق إلى تسرب النفط والغاز من خزانات الكريتاسي؛ فعلى سبيل المثال يوجد تسرب كبير للنفط الثقيل مباشرة فوق قمة

بنية حقل بورغان العملاق(في الكويت)، الذي يقع بالقرب من منطقة الحزام الزلزالي؛ كما يوجد تسرب آخر للنفط والغاز فوق قمة بنية حقل كركوك العملاق، والواقع في الجهة الشمالية الغربية من العراق(أنظر الشكل5-2).



الشكل(5-2). العلاقة بين حدود الصفائح، ومناطق الفعالية الزلزالية، وتسربات النفط والغاز في منطقة الشرق الأوسط.

توصل ماكريغور(Macgregor, 1993)،من خلال دراسته لارتباط التسربات مع كلٍ من الوضع التكتوني، وتوفر الخزانات البترولية تحت السطحية، إلى النتائج التالية، التي تمثل الخطوط العريضة لتقويم التسربات:

1-تتأثر التسربات بشدة بكلٍ من التكتونية الإقليمية والمحلية، وهي شديدة الشيوع في الأحواض الغنية بالديابرات، التي تعاني من شاذ ضغط طبقي مرتفع، في مناطق أحزمة الدفع(Thrust belts)، بينما تكون نادرة في الأحواض الخاملة من الناحية التكتونية.

2-إن معظم التراكمات البترولية الكبيرة والعميقة لا ترشح مباشرةً إلى السطح.

3-تحتوي الأحواض الكبيرة في المناطق المستقرة(Intra-cratonic Basins) عدداً قليلاً من التسربات، بالمقارنة مع ما تحتويه من خزانات، وذلك على العكس من مناطق أحزمة الطي، التي تحتوي أعداداً كبيرة شاذة من هذه التسربات.

تجدر الإشارة أخيراً إلى أن وجود التسربات فوق الأحواض، يختزل المخاطرة الاستكشافية، في الوقت الذي يزيد فيه غيابها في المناطق النشطة تكتونياً، والحاوية على تصدعات قليلة العمق من قدر هذه المخاطرة.

3-5-تصنيف التسربات:(classification of Seeps)

صنف Link,1952 التسربات البترولية السطحية على مستوى الكرة الأرضية حسب منشئها إلى المجموعات الخمس التالية:

1-تسربات من طبقات وحيدة الميل تصل نهاياتها حتى سطح الأرض.

2-تسربات تترافق مع طبقات، وتشكيلات مولدة.

3-تسربات من تراكمات بترولية كبيرة، كانت قد تعرضت للحت، والتعرية، أو من خزانات، كانت قد تعرضت للتمزق بسبب التصدع والطي.

4-تسربات في تكشفات عدم التوافق.

5-تسربات تترافق مع الاندساسات، كالبراكين الوحلية، والاندساسات النارية، والقبب الملحية الثاقبة.

4-5- تجوية التسربات

تتعرض المواد الهيدروكربونية المتسربة إلى سطح الأرض إلى مجموعة من عمليات التجوية، تؤدي إلى تغيرات في مواصفاتها الفيزيائية، وتراكيبها الكيميائية؛ وتتلخص هذه التغيرات بما يلي:

1-تبخر معظم مركباتها الهيدروكربونية الطيارة، فهي تخسر مركباتها الهيدروكربونية حتى C_{15} بعد أسبوعين من وصولها إلى سطح الأرض، وتخسر في الأشهر اللاحقة حتى الكربون C_{24}.

1-خسارة المركبات القابلة للانحلال في الماء، وتعد مركبات النيتروجين والكبريت والأكسيجين أكثر المركبات انحلالاً، وذلك بالإضافة إلى بعض المركبات الأروماتية الخفيفة، التي يتم غسلها بالمياه الجوفية.

2-التفكك الميكروبي، حيث تصبح هذه المركبات عرضة للغزو الميكروبي.

3-البلمرة، وتؤدي هذه العملية إلى تشكيل بنيات كبيرة ومعقدة، بعد إزالة كل من الماء، وثاني أكسيد الكربون، والهيدروجين.

4-الأكسدة الآلية(Auto-oxidation)، حيث يمكن للعديد من مركبات البترول أن تمتص أشعة الشمس والأكسجين، مما يؤدي إلى تحول النفط إلى أسفلت ذا نسبة أكسيجين مرتفعة، قد تزيد عن 6% وزناً، مع ازدياد زمن تعرض التسربات للهواء وأشعة الشمس.

5-تشكل مواد هلامية(gelatinous)، حيث يمكن أن تتشكل مع الزمن بنيات هلامية صلبة.

تؤدي كل التغيرات السابقة إلى ازدياد كثافة وتصلب التسرب النفطي الأصلي، ليتحول النفط تدريجياً إلى أسفلتيت، وليتصلب التسرب أخيراً متحولاً إلى بيتومين أسود، أو إلى بيروبيتومين؛ ومن الجدير ذكره هنا أن مصطلح البيروبيتومين يستخدم غالباً للإشارة إلى

مرحلة نضج متأخرة، لكن هذا المصطلح أشيع استخدامه أيضاً، للإشارة إلى مادة صلبة، صعبة الانصهار، لا تنحل في CS_2، وذلك بغض النظر عن مرحلة النضج التي وصلتها، وبالتالي فإذا كان نفط التسرب المفكك، صعب الانصهار، ولا ينحل في CS_2، فإنه يمكن أن يدخل ضمن مصطلح البيروبيتومين.

5- 5- الاستكشاف الجيوكيميائي السطحي:

يشير مصطلح التنقيب الجيوكيميائي السطحي إلى طريقة مباشرة لإيجاد البترول، اعتماداً على فكرة أن بعض المواد الهيدروكربونية تهاجر من تجمعات النفط والغاز رأسياً، ومباشرةً فوق الخزان. تتضمن إحدى هذه الطرائق أخذعينات من التربة من أعماق محددة سلفاً، ومن خلال تقسيم المنطقة إلى شبكة لأخذ العينات، التي يتم تحليلها من أجل معرفة محتواها الهيدروكربوني، وكذلك محتواها من المواد الأخرى التي يمكن أن تتأثر بالمواد الهيدروكربونية. لقد صممت هذه الطريقة لتحديد التسربات غير المرئية، كتلك التي يفترض أنها قد نتجت عن انتشار المواد الهيدروكربونية إلى السطح.

يتضمن التنقيب الجيوكيميائي السطحي عدة أنواع من التحاليل، من أهمها:

1-المواد الهيدروكربونية الحرة في الفراغات المسامية، وفي المياه الجوفية.

2-الغازات الهيدروكربونية المدمصة بقسيمات التربة.

3-استشعاع عينات التربة الناتج عن وجود المواد الهيدروكربونية الأروماتية، ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة.

4-تحليل بكتريا التربة، التي تزدهر على أنواع هيدروكربونية محددة.

5-العناصر الأثر، والعناصر المشعة التي يتأثر امتصاصها بوجود المواد الهيدروكربونية.

6-المواد الكربوناتية المتشكلة من أكسدة الميتان.

7-طرائق الكشف الجوية.

من الجدير ذكره، أن استخدام هذه الطرائق لوحدها لم يعط حتى الآن، ولسوء الحظ، الآمال المرجوة منه، على الرغم من أنها يمكن أن تساعد في وضع البرنامج الاستكشافي، وتزداد فائدتها عندما تتكامل مع طرائق التنقيب الأخرى؛ وربما يكون من أسباب عدم تحقيق الآمال المرجوة منها، هو عدم فهم العمليات التي يمكن أن تسبب الشاذات الهيدروكربونية على السطح، وخاصة في عدم فهم أن التسربات المجهرية لا تختلف في حقيقة الأمر كثيراً عن التسربات المرئية في تحديد مكان الحقل النفطي أو الغازي، وكذلك في الإخفاق في الاستفادة من كل المعطيات الجيولوجية والجيوفيزيائية المتوفرة في تفسير وجود الشاذات، حيث لا يمكن للانتشار أن يكون سبباً في وجود الشاذات الهيدروكربونية السطحية، والناجمة عن التراكمات العميقة، بل أن هذه المواد تنتقل بشكلٍ رئيس بالحالة الغازية على امتداد القنوات النفوذة الرأسية، كالمعالم الخطية، والشقوق، والصدوع، والطبقات النفوذة. وكما هو الحال بالنسبة للتسربات المرئية، فهي تستطيع أن تدل على وجود الهيدكربون في الأعماق، لكن وباستثناء الحقول الضحلة، فإنها لا تستطيع أن تحدد مكان الحفر.

توصل فيليب(Philp, 1987) من خلال دراسة تفصيلية لاستخدام طرائق التنقيب السطحية، إلى أن أفضل هذه الطرائق، هي التي تعتمد مباشرة على تحديد المواد الهيدروكربونية.

توصل هانت من خلال دراسة مشاريع التنقيب السطحي، إلى الاستنتاجات التالية:

1-ترشح المواد الهيدروكربونيةإلى حدٍ ما، من معظم الخزانات البترولية، وخاصةً تلك الواقعة تحت ضغط غازي مرتفع.

1-تتم معظم الرشوحات بشكلٍ متقطع، وذلك بسبب فتح وإغلاق طرق الهجرة.

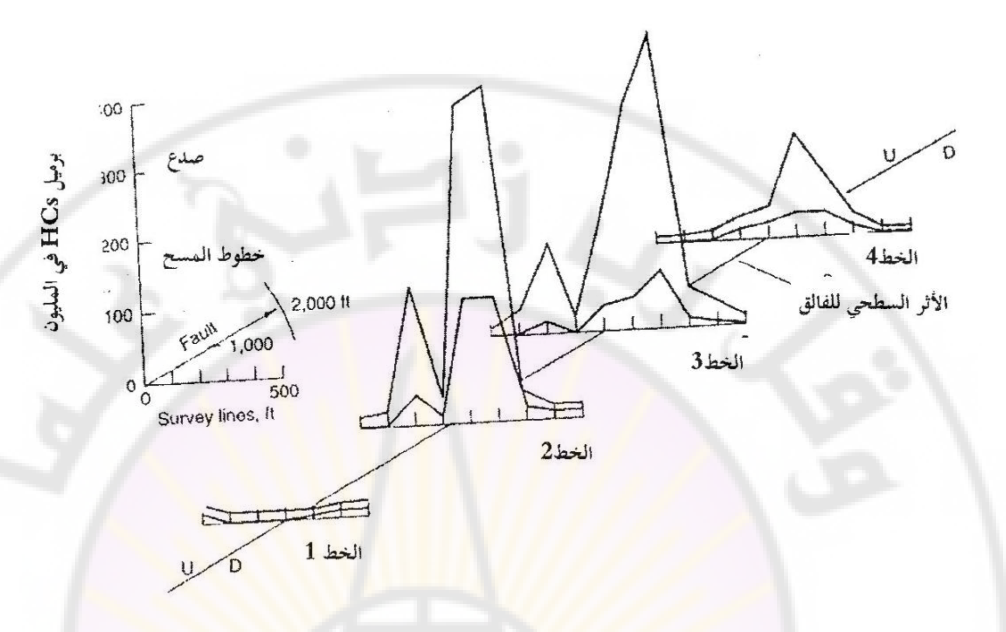
2-تتم الهجرة إلى السطح بشكلٍ رئيس بالطور الغازي، وبدرجة ثانية على شكل محلول، ولكن ليس عن طريق الانتشار لأنه بطيئ جداً، حتى على مقياس الزمن الجيولوجي.

3-تتبع هجرة المواد الهيدروكربونية إلى السطح أكثر الطرق نفوذية، التي تتمثل بالفوالق والشقوق، والمعالم الخطية، والصخور الرملية النفوذة، والقبب الملحية الثاقبة، والديابرات الطينية.

4-لا يمكن للتنقيب الجيوكيميائي السطحي أن يضع حدوداً للحقول النفطية العميقة، وهي أكثر نجاحاً في تحديد وجود المكامن الغازية الستراتيغرافية الضحلة، كما يمكنها أن تحدد الرشوحات الهيدروكربونية الخفيفة على امتداد الطرق النفوذة كالفوالق.

5-يعد الاستكشاف الجيوكيميائي السطحي أداة مساعدة مفيدة، وذلك عندما يتكامل بشكل كبير مع طرائق الاستكشاف الجيولوجية، والجيوفيزيائية التقليدية، لأنه يدل على أن المواد الهيدروكربونية قد تولدت وهاجرت في منطقة البحث.

بين أكثر الملاحظات شيوعاً وجود علاقة حميمة بين وجود كل من الشاذات الهيدروكربونية السطحية، والصدوع والمعالم الخطية، فالكثير من الصدوع تنفتح وتنغلق(بمفهوم النفوذية) بشكل دوري، وذلك بسبب استطرادية تحرر الغاز فوق المضغوط. يبين الشكل(5-3) مثالاً على وجود الشاذات الغازية فوق أحد الفوالق في منطقة بترولية شمال شرق تكساس، حيث تتجاوز نسبة تركيز الغاز هناك أكثر من خمسين ضعف مستوياتها الطبيعية(Its background levels).



الشكل(5-3). بروفيل جيوكيميائي سطحي عبر فالق كبير في منطقة منتجة للنفط في شمال شرق تكساس. حيث يمثل المنحني العلوي الغاز الكلي، ويمثل المنحني السفلي مرافقات الميتان، وتمثل الخطوط المستقيمة مكان أخذ العينة

الفصل السادس

شاذ الضغط وانعكاساته البترولية

6-1- مقدمة:

يعبّر التدرج الهيدروستاتيكي عن الزيادة في قيمة الضغط في واحدة العمق لعمود من السائل على تماس مع السطح. إن هذه القيمة هي حوالي 9.8ك.باسكال/م(KPa/m)بالنسبة للماء العذب، وهي تزداد بمقدار 0.098ك.باسكال/م كلما ازدادت قيمة الملوحة بمقدار 0.01غ/سم^3، كما أنها تزداد طرداً مع العمق؛وإذا ما حفر بئر في طبقة رملية عالية النفوذية تمتد اعتباراً من السطح، فإن الضغط في كل الأعماق سيكون هيدروستاتيكياً(A في الشكل6-1)، وهو في الحقيقة التدرج الذي يصادف في معظم الخزانات النفطية. يشكل أي انزياح عن قيمة الضغط الهيدروستاتيكي المفترضة في مكان ما في الأعماق شاذ ضغط طبقي، يعد موجباً(أو مرتفعاً) إذا كانت قيمة التدرج أكبر من 12ك.باسكال/م، وسالباً(أو منخفضاً) إذا ما كان أقل من 9.8ك.باسكال/م.

6-2- أسباب وجود شاذ الضغط الموجب:

يحصل شاذ الضغط الموجب عندما لا تتمكن الموائع المسامية من الهجرة، عند تعرضها للإجهاد خلال فترة زمنية جيولوجية هامة، مما يؤدي إلى ازدياد ضغط هذه الموائع.

توجد أنواع مختلفة من الإجهاد، التي يمكن أن تؤدي إلى زيادة ضغط الموائع. من أهم هذه الأنواع:

1-التحميل السريع، الذي يمكن أن يؤدي إلى تراص غير متوازن.

2-التمدد الحراري للموائع.

3-التراص الناجم عن القوى التكتونية.

4-تولد النفط والغاز من المواد العضوية المحفوظة في الصخور.

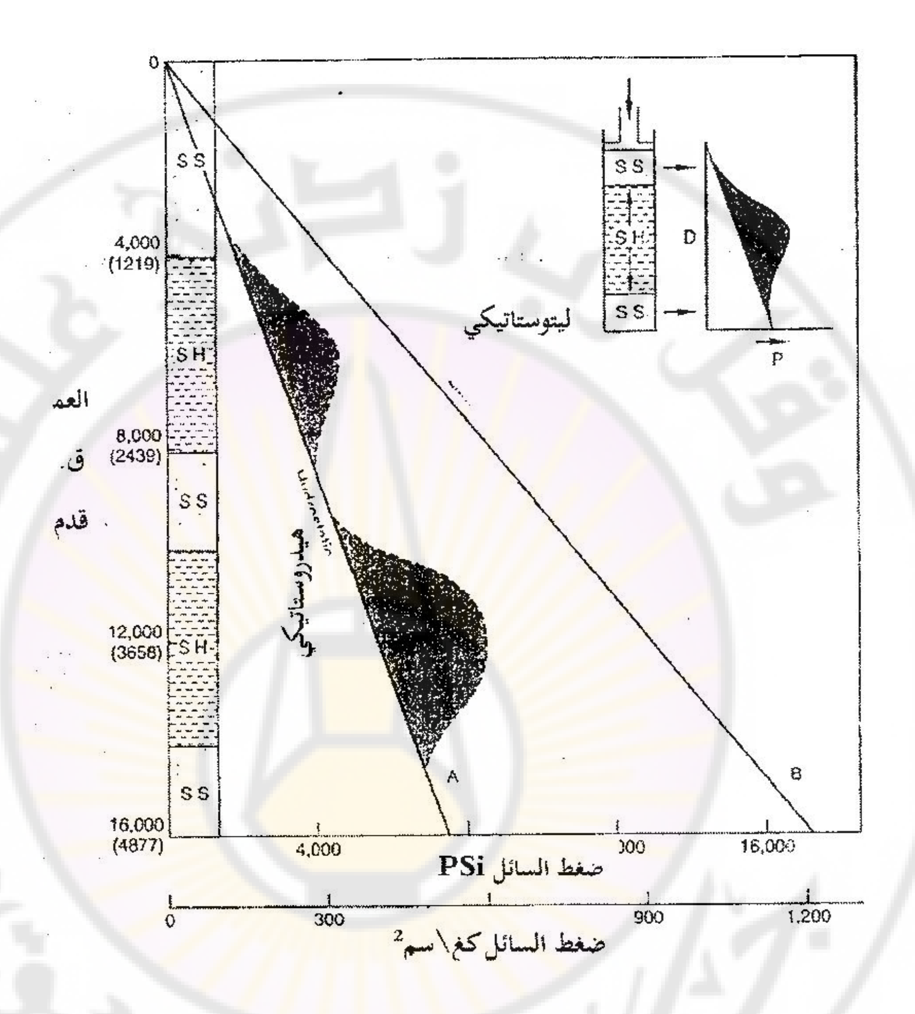
لوحظ في بعض الأماكن(وليس في جميعها) ترافق شاذ الضغط الطبقي المرتفع مع تزايد قيم التدرج الحراري، وهو ما لوحظ بشكلٍ خاص في طبقات الشيل(مما يؤدي إلى تعزيز النضج وتولد المواد الهيدروكربونية). يعزى هذا الازدياد في التدرج الحراري في الشيل المعرض لشاذ ضغط مرتفع، إلى الناقلية الحرارية المنخفضة لهذا الشيل، الذي يعمل كعازل حراري مسبباً لوجود شاذ تدرج حراري عبره.

6-3-نموذجي شاذ الضغط المرتفع:

يمكن لشاذ الضغط المرتفع أن يتطور ضمن مجموعتين من الظروف، هما:

1-تراص غير متوازن يحصل فيه جريان جانبي غير مقيد، وإعاقة للجريان الرأسي.

2-مقصورات(غرف) مغلقة، يحصل فيها إعاقة لكل من الجريان الجانبي والرأسي.



الشكل(6- 1). ازدياد ضغط المائع مع العمق. حيث تمثل كل من الخطوط A، B، و C على التتالي كل من:التدرج الهيدروستاتيكي لمعظم الأحواض البترولية، التدرج الليتوستاتيكي،ضغط المائع في تعاقب طبقات رمل– شيل.كما يمثل المخطط الصغير في أعلى يمين الشكل تغير ضغط المائع عند تطبيق الضغط على تعاقب طبقات من الطين والرمل، حيث يؤدي مركز طبقة الشيل الواقعة بين الطبقتين الرمليتين دور الحاجز الضغطي لحركة الموائع، و تتحرك الموائع باتجاه الأعلى والأسفل نحو الطبقات الرملية المتصلة مع السطح.

يظهر الشكل(6- 1)مثالاً توضيحياً لشاذ الضغط المرتفع الناجم عن التراص غير المتوازن، حيث نرى من خلال الشكل وجود طبقة شيل بين طبقتين من الرمال، وإذا ما طبق الضغط على أعلى تلك الطبقات، وسمح للمائع بأن يتحرر من طبقتي الرمال، فإن

تراصاً تفاضلياً سيحصل للطبقة الطينية، حيث يتراص الطين في حواف الطبقة الطينية بالقرب من طبقتي الرمال بشكلٍ أسرع من تراصه في الأجزاء المركزية من هذه الطبقة، مما يؤدي إلى وجود ضغط مائع مرتفع جداً في هذه الأجزاء، يمكن أن يكون أعظم بكثير من الضغط الهيدروستاتيكي المفترض، كما هو واضح في الشكل.يستنتج من الشكل تنوع الضغط في العامود الرسوبي؛فعلى افتراض أن معدل التراص منتظم، وكذلك استمرارية نفاذية الرمال حتى السطح؛ فإن الطبقات الرملية سوف تتميز بضغوط عادية، بينما سيتعرض الشيل إلى شاذ ضغط طبقي مرتفع بدرجات مختلفة.

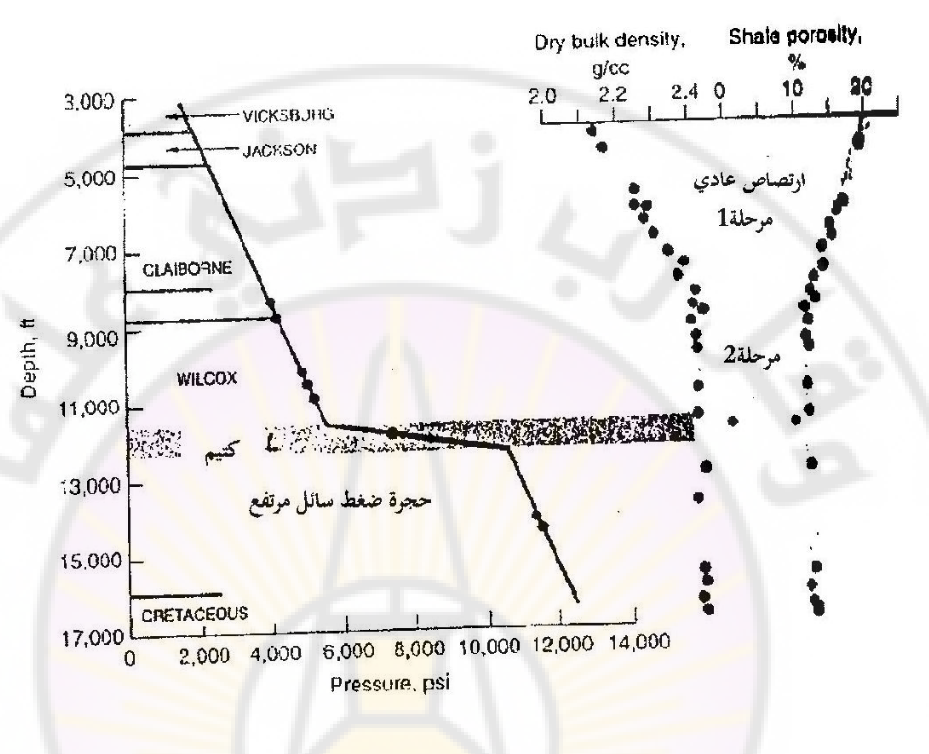
لا بد من الإشارة هنا أيضاً إلى دور الزمن، فإذا ما كان تزايد الضغط بطيئاً جداً عبر ملايين السنين، فإن الموائع ستجد زمناً كافياً لتتمكن من الهرب البطيء، وبالتالي سوف تكون قيم الشاذ الضغطي أعلى بقليل جداً من قيم الضغط الطبيعي، أي لن يكون الفارق بينهما كبيراً.

يعود التراص غير المتوازن(الذي ينتج عنه ضغط شاذ مرتفع، وسماكات من الشيل غير متراصة بشكلٍ كامل) من دون شك إلى التحميل السريع، لكنه بما أن هناك جريان جانبي غير مقيد، فإن الشيل تحت المتراص، سيخسر في النهاية مياهه، ليصل أخيراً إلى التراص النظامي، ويتعلق معدل خسارة المياه بمدى تحول الجريان الجانبي غير المقيد، إلى جريان مقيد، مع ازدياد عمق الطمر.

يمكن لعملية التراص الميكانيكي أن تستمر في بعض المناطق حتى العمق الذي يقابل الحرارة حوالي 93ْ م، لكن هذه العملية تنتهي غالباً قبل الوصول إلى مرحلة التولد الأعظمي للمواد الهيدروكربونية.

يعد الجريان الجانبي غير المقيد نموذجياً في التراص غير المتوازن، لكن هذا الجريان يصبح مقيداً مع الدفن العميق، مما يؤدي إلى تشكيل مقصورات مغلقة. يقع الإغلاق العلوي

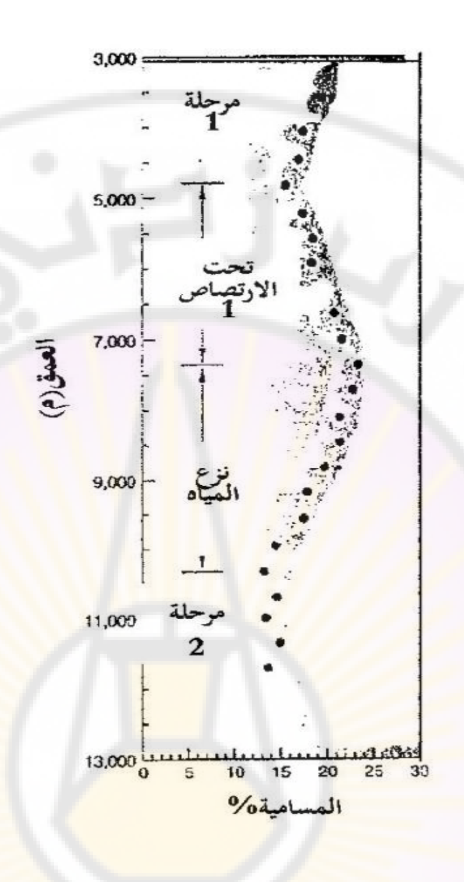
لهذه المقصورات غالباًعلى أعماق تزيد عن 3000م، حيث تقع ضمن مجالات لا تتناقص فيها المسامية، مما يشير إلى أن التراص لا يستطيع أن يؤدي دوراً هاماً في خلق شاذ ضغط مرتفع في مثل تلك الأعماق. يبين الشكل(6-2) مثالاً على هذه الحالة، يوضح فيه مخططات تغير كل من الضغط، والمسامية، والكثافة الكلية مع العمق في إحدى الآبار العميقة، في حقل شيريدان(Sheridan)، في مقاطعة كولورادو في تكساس، يمكن أن نلاحظ في هذه المخططات(الدوائر المصمتة إلى يمين الشكل) شكل خطين مستقيمين تقريباً يمثلان تزايداً، وتناقصاً لقيم كل من الكثافة الكلية، ومسامية الشيل على التتالي مع ازدياد العمق، وذلك حتى عمق معين، نلاحظ بعده ثباتاً في هذه القيم، ومع استمرار التعمق نلاحظ(الجزء اليساري من الشكل) وجود تزايد شاذ في قيم تدرج الضغط في المجال العمقي 11000-12000 قدم تقريباً، وهو يمثل غطاء لمقصورة سائل فوق مضغوطة، وبما أن هذه المقصورة تقع على عمق يزيد عن 3000 قدم تحت عمق بداية ثبات المسامية، فإنه من الصعب أن نعتقد بأهمية الدور الذي يؤديه التراص في وجود شاذ الضغط المرتفع في هذا البئر.



الشكل(6-2). تدرج الضغط-عمق، بالإضافة إلى مخططي مسامية وكثافة الشيل مع العمق في حقل Sheridan في مقاطعة كولورادو/ تكساس

لا بد إذن لكي يحدث التراص غير المتوازن من وجود شروط خاصة.

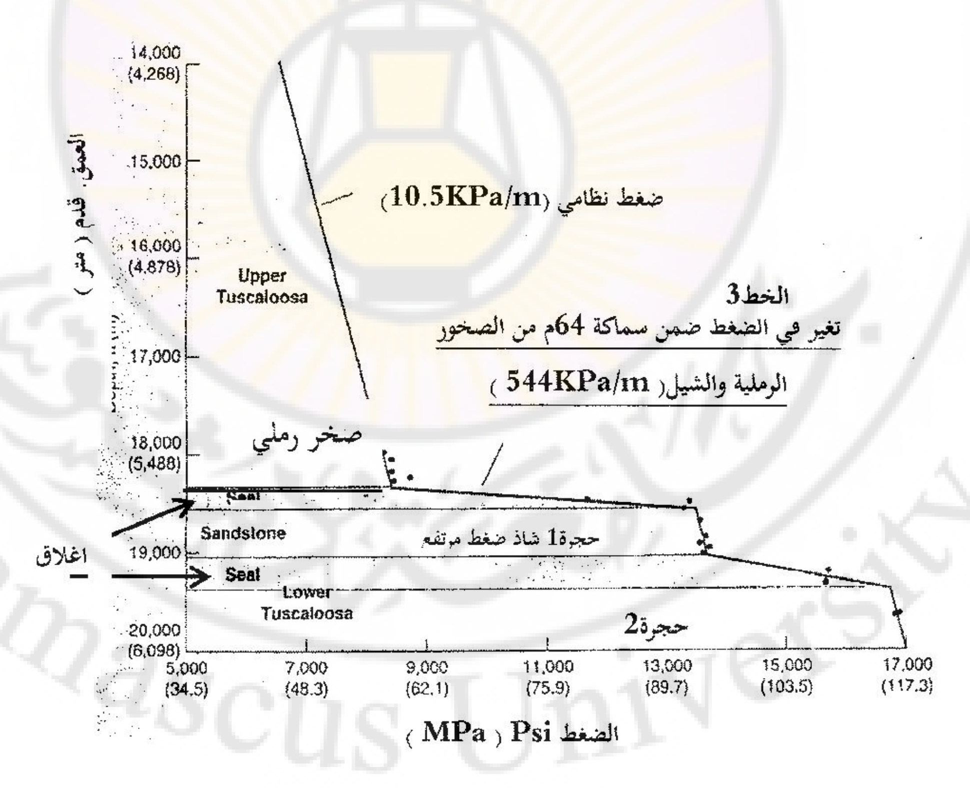
يحدث التراص غير المتوازن عادةً في طبقات الشيل اللدنة التي تزيد سماكتها عن 500م والتي تحتوي على أكثر من 30% من الفلزات طينية ذات القدرة العالية على امتصاص الماء، كالسمكتيت والإيلليت، ويشكل مركز هذا الشيل حاجزاً ضغطياً لحركة الموائع عبر كل المقطع، حيث تضطر هذه الموائع للحركة إلى الطبقات الرملية والسلتية المجاورة نحو الأسفل في النصف السفلي من الشيل ونحو الأعلى في النصف العلوي منه، وبالتالي تصبح المنطقة المركزية من الشيل في هذه الحالة تحت متراصة، وقيم المسامية فيها أعلى من بقية المقطع، وذلك كما هو واضح من الشكل(6-3).



الشكل(6–3). بروفيل المسامية– عمق يظهر مجالات شيل غير متراصة ضمن طبقات الشيل السميكة، في جزيرة Mustang في جنوب ساحل خليج تكساس.

يحدث النموذج الثاني من شاذ الضغط المرتفع في مقصورات الموائع التي يزيد عمقها عادةً عن 3000م، وتكون مغلقة من كل الاتجاهات، وبالتالي تكون هناك إعاقة لكلٍ من الحركتين الرأسية والجانبية. يمكن للإغلاق الجانبي هنا أن ينتج عن الفوالق، أو التغير السحني، أو الحواف الملحية، أو عن التغيرات الدياجينيزية الكيميائية، التي يمكن أن تؤدي إلى ترسب بعض الفلزات في الفراغات المسامية المتوفرة، أو حتى عن ترسب بعض الفلزات، كالفلزات الكربوناتية والسيليسية في الشقوق، وفي المناطق الفالقية. يبين الشكل(6–4) مثالاً على هذا النموذج من شاذ الضغط الطبقي في حقل مورغانزا في لوزيانا، حيث نجد تغيراً منتظماً في قيم الضغط الهيدروستاتيكي حتى العمق حوالي

5680م، لترتفع بعدها بشكل شاذ عبر حوالي 64م، حتى الوصول إلى العدسة الرملية ذات التداخلات من الشيل، التي تمثل أول حجرة ذات شاذ ضغط طبقي مرتفع، وليتبع بعد ذلك بازدياد شاذ آخر، وكبير في قيم التدرج الضغطي، حتى الوصول إلى الحجرة التالية، ذات الشاذ الضغطي المرتفع جداً، التي تشير قيم تدرج الضغط فيها إلى صخور مشققة بفعل الضغط. تمثل الحجرة السفلية، وهي مكونة من الشيل، الصخور المصدرية للمواد الهيدروكربونية المتراكمة في الحجرة الأولى، حيث يؤدي استمرار تولد المواد الهيدروكربونية، وازدياد الضغط إلى تشقق الغطاء فوقها وعبور المواد المتولدة، ويمكن أن يؤدي تراكم الضغط المرتفع في الحجرة العليا إلى عبور جزئي لهذه المواد أيضاً عبر الغطاء العلوي إلى الطبقات الخازنة العليا.



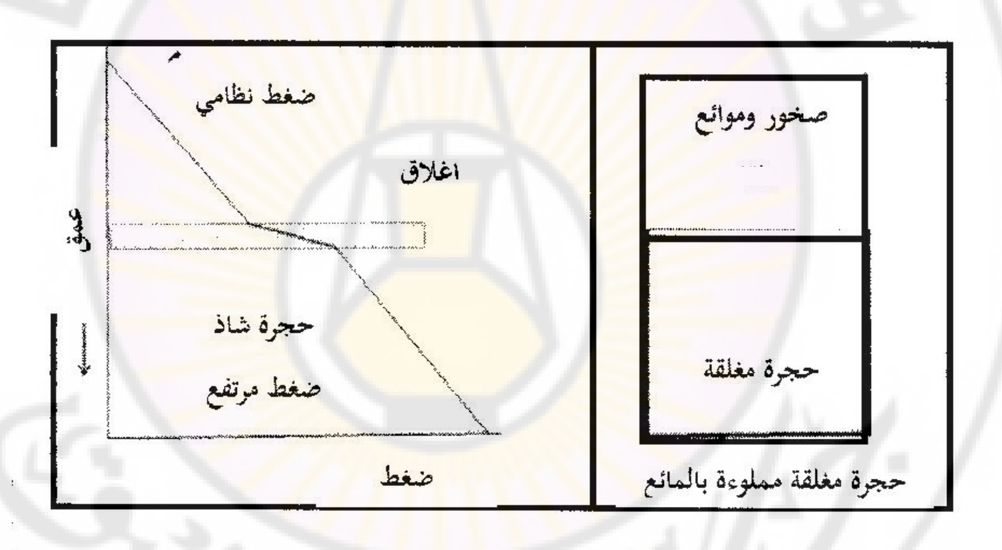
الشكل 6–4. مقصورات شاذ ضغط مائع مرتفع في حقل **Morganza** في **Louisiana**(

4-6 – ميزات مقصورات الضغط:

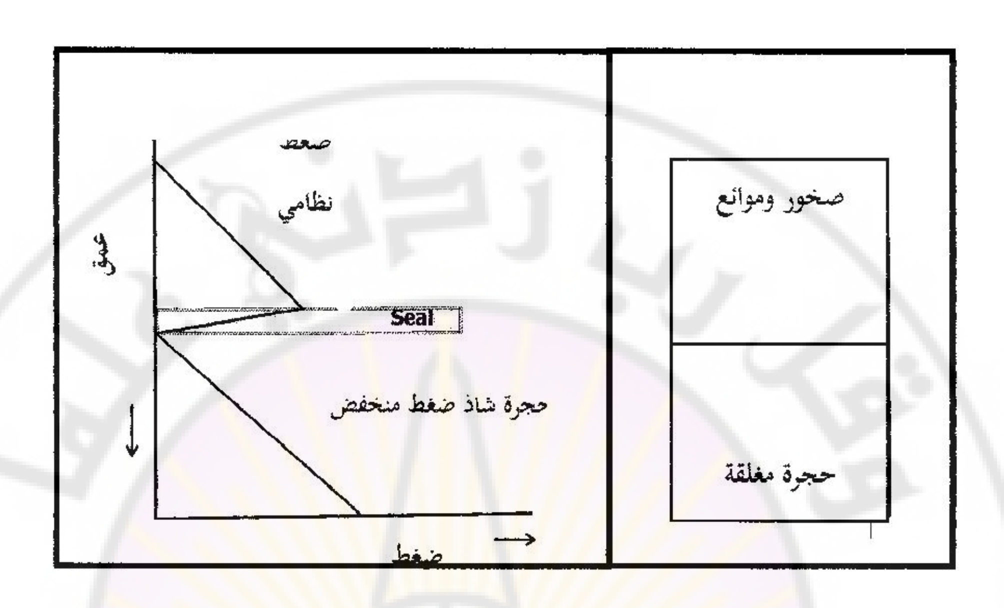
بين باسكال(Blaise Pascal) في القرن السابع عشر، أنه إذا تم تطبيق ضغط خارجي على منظومة مغلقة من المائع، في حالة السكون، فإن الضغط في كل نقطة من هذا المائع سوف يزداد بمقدار الضغط المطبق. تعد الموائع في المسامات في المقصورات المغلقة، مثالاً على الموائع المحصورة(المغلقة). لنفترض أن الجزء السفلي من المقطع الصخري المبين في الشكل(6-5) مغلقاً بصخور كتيمة بشكلٍ كاملٍ،فإذا ما تعرض المقطع بكامله بعد الإغلاق للطمر العميق، فإنه سيحصل تمدد حراري للموائع في المقصورة المغلقة، وقد يحصل تولد للمواد الهيدروكربونية السائلة والغازية، وفي بعض الأحواض يمكن أن يحصل سقوط ميكانيكي، أو جريان للأرضية الصخرية، وذلك كما في السيلان الملحي. إن حصول أي من العمليات السابقة سيؤدي إلى زيادة في الضغط، مما يقود إلى قيم أعلى للتدرج الضغطي مع العمق(الشكل6-5 في الأسفل). إن مقدار انحدار خط تدرج الضغط مع العمق في المقصورة ذات شاذ الضغط المرتفع تحت الإغلاق العلوي(Seal) يبقى مماثلاً للجزء الممثل للتدرج الضغطي النظامي، الواقع فوق الإغلاق، وذلك على افتراض أن الملوحة تحت وفوق الإغلاق متماثلة، ووجود اتصال هيدروليكي في كتلة الصخر المغلقة. يتحمل السائل في المقصورة في هذه الحالة ثقل كتلة الإغلاق الواقعة فوقه، وجزء من ثقل الصخر والمائع في المقصورة، ويتعلق مقدار الزيادة في الضغط بمقدار وزن العامود الصخري الذي تتحمله الموائع في المقصورة، بالنسبة إلى الوزن الذي تتحمله الأرضية الصخرية فيها.

يبين الشكل(6-4 B) ما الذي يمكن أن يحصل عندما يتم نهوض وتعرية المنظومة الصخرية الرسوبية، وبالتالي تبرّد الوحدة الصخرية بعد أن يكون الإغلاق قد حصل. يعد تقلّص الموائع في هذه الحالة السبب الرئيس في هبوط الضغط؛وبالإضافة إلى ذلك، فقد بينت دراسات الموائع المستخرجة من الخزانات البترولية أن حجوم الفراغات المسامية تزداد

بمقدار 7.10^7 لكل انخفاض في الضغط قدره 6.9ك.باسكال. تؤدي محصلة التغيرات السابقة إلى تغير مستوى المائع في المقصورة المغلقة، الذي ينخفض قليلاً تحت سطح الإغلاق، تاركاً ثقل الإغلاق، وحمولة الصخور العليا، وما تحتويه من موائع على الأرضية الصخرية. يتعلق مقدار انخفاض الضغط بمقدار الحمولة المزاحةمن الموائع المسامية إلى الأرضية الصخرية تحت سقف الإغلاق. يمكن لخط تغير الضغط مع العمق في حالة شاذ الضغط المنخفض هذه أن يتقاطع مع محور العمق تحت أو فوق قاعدة غطاء الإغلاق، لكنه غالباً ما يصادف هذا التقاطع فوق قاعدة الإغلاق.



الشكل(5-6-). تدرج الضغط-عمق اعتباراً من الضغط الطبيعي إلى شاذ الضغط المرتفع عبر غطاء هيدروليكي يحيط المقطع الصخري فوق المضغوط

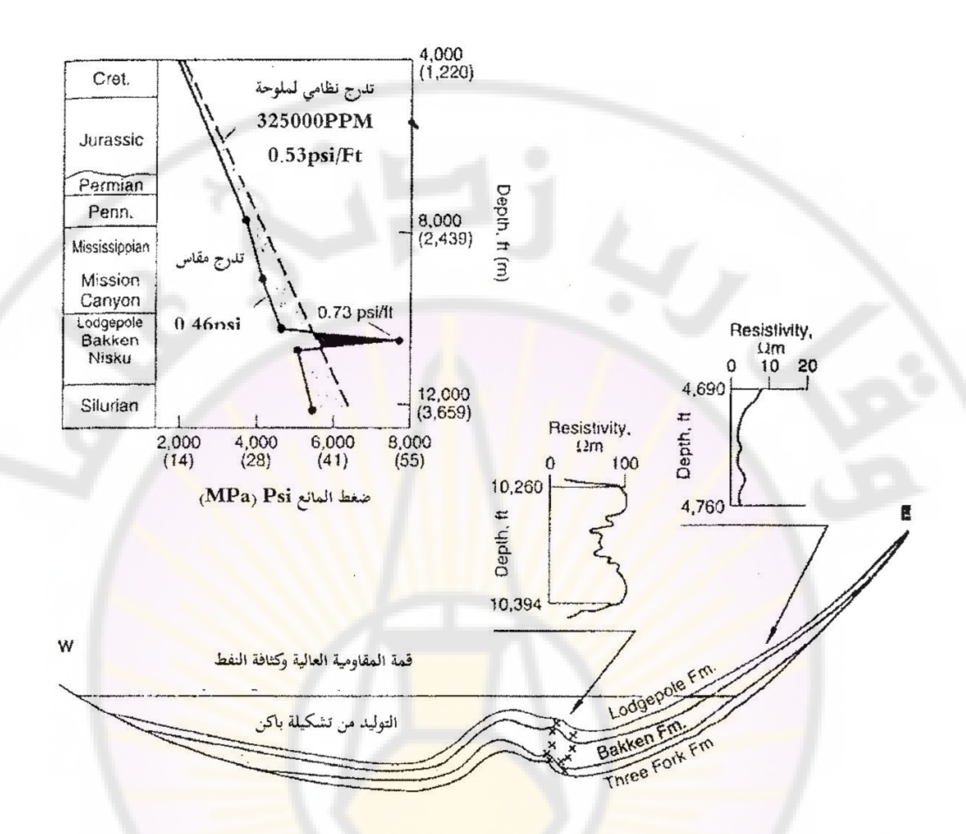


الشكل(6–6). تدرج الضغط–عمق اعتباراً من الضغط الطبيعي إلى شاذ الضغط المنخفض عبر غطاء هيدروليكي يحيط المقطع الصخري تحت المضغوط

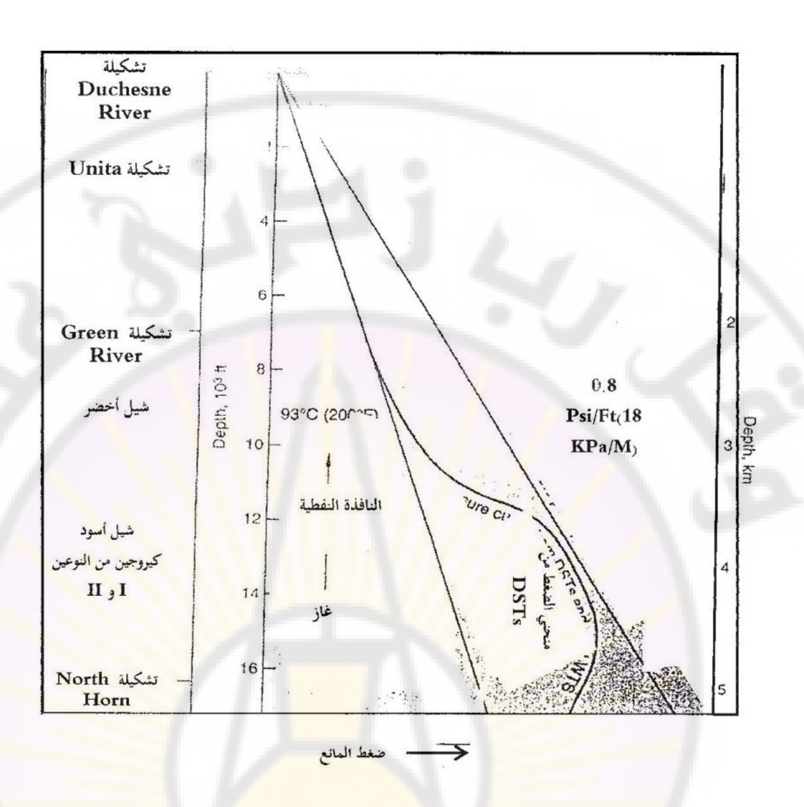
6–5–مقصورات ضغط المائع في الصخور الغنية بالمادة العضوية:

لا تبدي بعض مقصورات الضغط الزيادة التدرجية في الضغط كما في الشكل(6–4)، وبدلاً من ذلك فإنها تبدي ارتفاعاً شاذاً بالضغط في مجال معين، يتعلق بمجال تولد المواد الهيدروكربونية، حيث تتشكل مقصورات شاذ ضغط مرتفع لا تتعدى حدودها حدود النافذة النفطية، ويتزايد الضغط حتى قمة النافذة النفطية، ثم يتناقص حتى يصل إلى تدرجه النظامي عند الحد السفلي من هذه النافذة؛ وبالإضافة إلى ذلك يؤدي إملاء البيتومين، والنفط للفراغات الكبيرة، إلى قيم مقاومية كهربائية مرتفعة، وناقلية كهربائية منخفضة، في مجال مقصورة الشاذ الضغطي المرتفع. يعد كل من الشكلين(6–7) و (6–8) مثالاً نموذجياً على هذه الحالة، ففي الشكل(6–7) يقع الصخر الغريني المشقق والمتميز بشاذ ضغط مرتفع جداً بين طبقتين من كثيفتين من الشيل الغني جداً بالمادة العضوية في تشكيلة Bakken Shale المولدة للنفط، ويصل تدرج الضغط–

عمق في هذه التشكيلة إلى 16.4ك.باسكال/م بالمقارنة مع 10.4 ك.باسكال/م فوق، وتحت هذه التشكيلة مباشرة، ويظهر الشكل المذكور أن المقاومية الكهربائية مرتفعة جداً ضمن مجال مطبخ توليد النفط، وتشير المعطيات أن مقاومية هذه التشكيلة منخفضة، وتدرج الضغط–عمق فيها نظامي في الجهتين الشرقية والغربية، حيث أنها ما تزال غير ناضجة في هذين الاتجاهين. يبين الشكل(6–8) مثالاً نموذجياً آخر لعلاقة ضغط الموائع مع مجالات تولد المواد الهيدروكربونية، وذلك في حقل Altamont، في حوض Uinta في Utah، حيث تحتوي المقصورة، التي تأخذ شكل الجيب، على ما يقدّر بحوالي 2بليون برميل من النفط ضمن خزان مشقق في الصخور المولدة(شيل أسود). يتميز بروفيل الضغط عمق عن الحالة السابقة بوجود ازدياد تدريجي في الضغط، ليصل إلى حوالي 18ك.باسكال/م على عمق حوالي 3960م، ويعود ذلك إلى تغير كثافة المواد الهيدروكربونية في الحقل، الذي يحتوي في الجزء العلوي على غاز، ليتحول نحو الأسفل إلى نفط ذو API حوالي 35ْ ، الذي يتحول بدوره تدريجياً إلى بيتومين ذو API حوالي 8ْ ؛ مع العلم بأن الضغط نظامي في الجزء العلوي غير الناضج من التشكيلة، وفي تشكيلة North Horn غير المولدة والواقعة تحت التشكيلة المولدة.

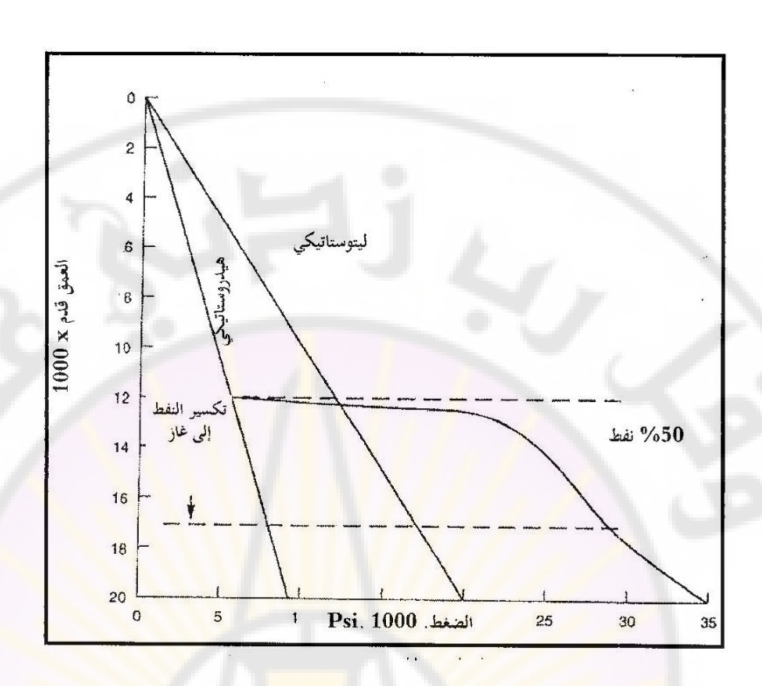


الشكل(6–7). العلاقة بين كل المقاومية الكهربائية، وضغط المائع وبين مجال التولد النفطي في حقل Antelope في حوض Williston في شمال Dakota.



الشكل(6–8). العلاقة بين تولد المواد الهيدروكربونية وضغط الموائع في البئر 1-11B4 Brevorson في حقل Greater Altamont في حوض Uinta في Utah

يؤدي أيضاً تحول النفط إلى غاز،من جهة أخرى، إلى ازدياد كبير في قيم ضغط الموائع، يمكنها أن تتجاوز قيم الضغط الليتوستاتيكي، وذلك بمجرد تحول نسب مئوية ضئيلة من النفط إلى غاز، كما هو موضح من المثال في الشكل(6–9).



الشكل(6–9).مخططات ضغط– عمق تبين ميل الضغط للارتفاع مع التحول الحراري للنفط إلى غاز.

6– 6 –الضغط المائي الحراري:

تتلخص فكرة الضغط المائي الحراري، بأن الضغط يتولد من التمدد الحراري للمياه المسامية، وقد بين باركر(Barker,1972) أن الضغط يزداد في المقصورات المغلقة بشكلٍ أسرع بكثير منه في الأماكن الأخرى،وذلك في أي تدرج مائي– حراري أكبر من 1.5ْ م/100م؛ لكن المشكلة الحقيقية في ازدياد الضغط المائي الحراري،تكمن في أن أي تسرب، ولو كان بطيئا جداً، سيعيق الزيادة الشاذة في الضغط الناتج عن التمدد المائي الحراري؛ وقد بين برادلي(Bradley, 1975)، أن النفوذية تكون عملياً معدومة في المقصورات المغلقة كلياً، ويستمر الأمر كذلك، إلى أن يستطيع الضغط المتزايد أن يفتح الشقوق، والصدوع المغلقة سابقاً.



الفصل السابع

مياه الحقول النفطية وتأثيرها على المواد الهيدروكربونية

1-7 مقدمة

لا تشغل المواد الهيدروكربونية عادةً إلا جزءاً صغيراً من مجموع الحجوم المسامية تحت السطحية، حيث تحتل المياه تحت السطحية معظم هذه الحجوم، وفي الحقيقة فإن كل الجزء العلوي من القشرة الأرضية، باستثناء طبقة رقيقة نسبياً يكون مشبعاً بالمياه.

تدعى المياه التي رافقت الرسوبيات منذ بداية ترسبها بالمياه المتبقية، أو المياه المرافقة، التي تقابل المصطلح الإنكليزي Connate water، والذي يعني تولد مع (Born with)، وذلك أن هذه المياه تمثل مياهاً بحرية المنشأ، لكنها تختلف في الحقيقة عن المياه البحرية الأصلية، وذلك بقدر ما حصل عليها من تغيرات خلال تاريخها الجيولوجي، حيث ما أن تبدأ الرسوبيات بالتعمق، والتحول تدريجياً إلى صخور رسوبية، حتى تفقد جزءاً هاماً من مياهها المرافقة، التي تتغير نسب مكوناتها، وفقاً لشروط الوسط، فقد تخفف، أو تحل مكانها مياه أخرى، أو أن تطرد خارج الطبقة الحاملة، وهي تتميز عادةً بملوحةٍ عالية، حيث تتراوح نسب المواد الصلبة المحلولة فيها(TDS) بين 20000، وأكثر من 250000مل/ل، كما أنها تتميز خاصةً بغناها الكبير بايون الكلور، وبنسبٍ منخفضة جداً(حتى يمكن اعتبارها معدومة أحيانا) من أيوني السولفات، والبيكربونات.

استطاعت المواد الهيدروكربونية السائلة، والغازية، الموجودة حالياً في بعض الصخور الرسوبية أن تطرد بعض مياه هذه الصخور، وتحل مكانها. تدعى مثل هذه المياه، التي يمكن للنفط، أو الغاز أن يطردها ليحل مكانها بالمياه الحرة (Free water)، لكن معظم المياه المسامية تقاوم عمليات اجتياح المواد الهيدروكربونية، وذلك كونها تحتل فراغات

مسامية دقيقة جداً، بحيث يصعب على المواد الهيدروكربونية دخولها، ولكونها تلتصق بجدران المسامات بقوة بواسطة القوى الشعرية. تدعى مثل هذه المياه بالمياه البينية، أو الخلالية (Interstitial water)، ويمكنها أن تشغل 10 إلى أكثر من 40% من مجموع الفراغات المسامية في الصخور الخازنة.

يدعى مجموع المياه المحتواة في الصخور الخازنة للمواد الهيدروكربونية بالمياه الطبقية، أو مياه الحقول النفطية، وإن لمعرفة كمية، ونوعية هذه المياه أهميةً كبيرة في كلٍ من عمليات استكشاف، واستخراج المواد الهيدروكربونية.

7-2- تصنيف مياه الحقول النفطية:

يمكن أن نميز بين نوعين من تصانيف مياه الحقول النفطية، هما التصنيف المنشئي، والتصنيف الكيميائي.

7-2-1- التصنيف المنشئي:

تصنف المياه تحت السطحية اعتماداً على تاريخها المنشئي إلى الأنواع الرئيسة الثلاثة التالية:

1-المياه الجوية (Meteoric water): وهي تلك المياه التي تشكل حالياً جزءاً من الدورة الهيدرولوجية، أو أنها كانت تشكل جزءاً منها في الماضي القريب(بالمعنى الجيولوجي). تشمل المياه الجوية كل من مياه المحيطات، المياه المتبخرة في الغلاف الجوي، مياه الأمطار والثلوج، المياه السطحية، المياه الجوفية المتحركة؛ وهي تتميز من الناحية الكيميائية بتركيز ملحي منخفض، حيث لا تزيد نسبة TDS فيه عادةً عن 10000ملغ/ل، وبأنها تحتوي على نسبٍ مرتفعة من البيكربونات.

2-المياه المتبقية (Connate water): وهي عبارة عن مياه مطمورة في منظومة هيدروليكية مغلقة، ولم تشكل جزءاً من الدورة الهيدروجيولوجية منذ فترة زمنية جيولوجية كبيرة. تتميز المياه المتبقية عادةً بملوحة مرتفعة جداً، يمكن أن تزيد عن 250000ملغ/ل.

3-المياه العذرية(Juvenile water): وهي عبارة عن مياه معطفية الأصل، ولم تشكل يوماً جزءاً من الدورة الهيدرولوجية. على الرغم من المنشأ العميق للأبخرة المائية المنبعثة من البراكين، إلا أن كثيراً من الأبخرة ينتج عن تسخين المياه الجوفية، وتبخرها، مما يصعب إمكانية التحديد الدقيق لمنشأ المياه العذرية.

7-2-2- **التصنيف الكيميائي**:

يعتمد التصنيف الكيميائي لمياه الحقول النفطية على تقسيم هذه المياه إلى مجموعات، وفقاً للأيونات المسيطرة في المحاليل الكيميائية لكلٍ منها، ويعد تصنيف سولين(V.Sulin) من أكثر التصانيف الكيميائية لمياه الحقول النفطية انتشاراً، حيث تقسم المياه وفقاً لهذا التصنيف إلى الأنواع الأربعة التالية:

1-النوع a: مياه سولفاتية- صودية.

2-النوع b: مياه بيكربوناتية- صودية.

3-النوع c: مياه كلوريدية- مغنزية.

4-النوع d: مياه كلوريدية- كالسية.

يمكن للأنواع الأربعة من المياه السابق ذكرها أن تصادف في الأحواض التي تتميز بوجود خزانات ضحلة قريبة من التكشفات، وتفصلها انقطاعات طبقية عن خزانات أكثر عمقاً، ومعزولة عن التكشفات السطحية.

من الجدير ذكره أنه يمكن لتصنيف سولين الكيميائي للمياه أن يحمل ضمنياً معنىً منشئياً، وذلك كما هو واضح من الجدول (7–1).

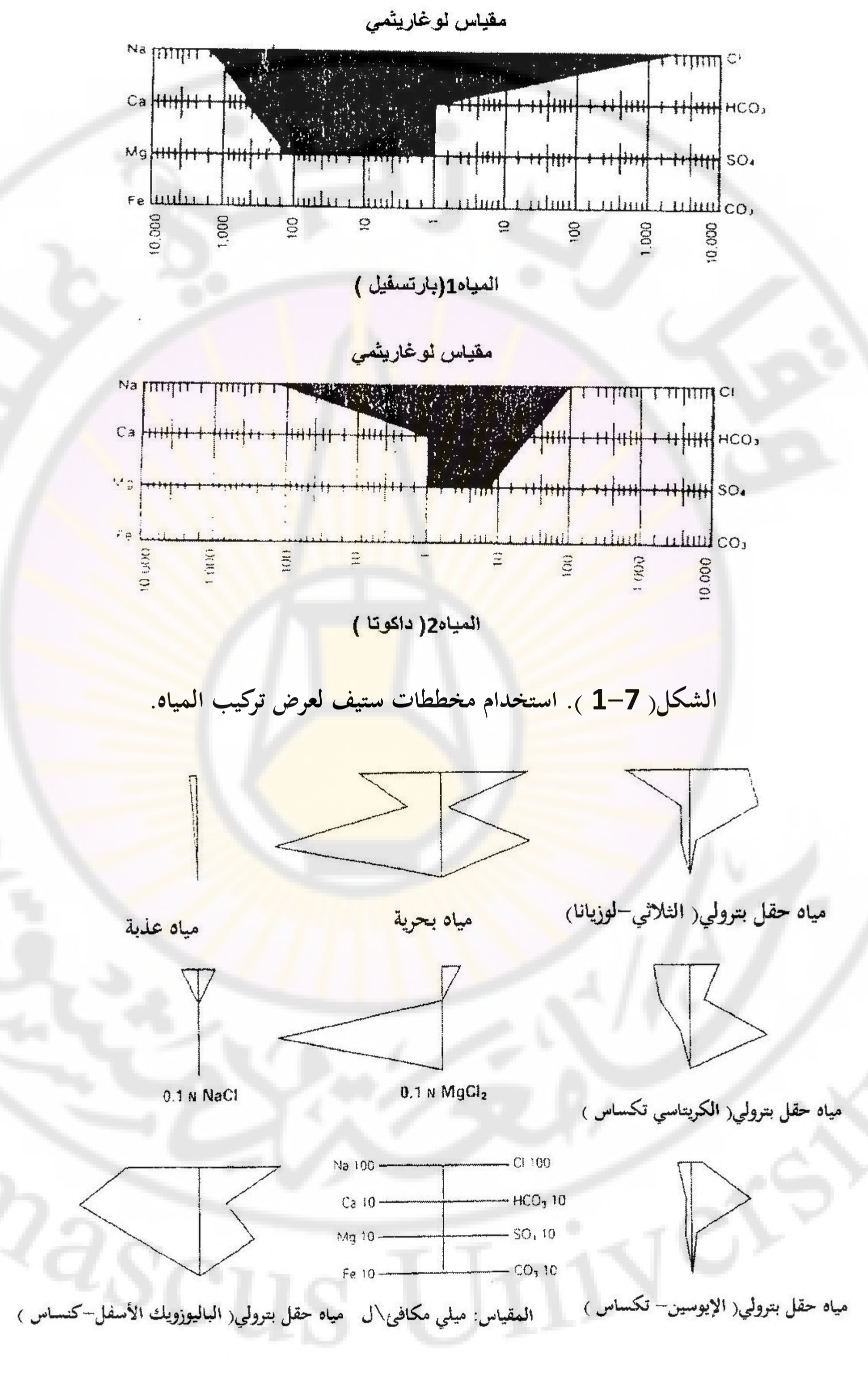
الجدول(7–1). الأنواع الرئيسة للمياه حسب تصنيف سولين.

نوع المياه	العلاقة مع المنشأ	*Na/Cl	*Na-Cl/SO_4	*Cl-Na/Mg
سولفاتية– صودية	جوية	1<	1>	0>
بيكربوناتية– صودية	جوية	1<	1<	0>
كلوريدية– مغنيزية	متبقية	1>	0>	1>
كلوريدية– كالسية	متبقية	1>	0>	1<

*– إن معدلات التراكيز معبر عنها بالنسب المئوية بالميلي مكافئ.

7–3– تمثيل التركيب الكيميائي لمياه الحقول النفطية:

يتم عادةً تمثيل التركيب الكيميائي للمياه على شكل خرائط، أو مخططات، وتعد مخططات ستيف (stif diagrams) من أكثر طرائق التمثيل شيوعاً، حيث يتم من خلال هذه المخططات تمثيل الكاتيونات، والأنيونات على ثلاثة، أو أربعة خطوط مستقيمة، حيث تمثل الكاتيونات على يمين المركز، بينما تمثل الأنيونات على يساره، وغالباً ما يتم هذا التمثيل على مقياسٍ لوغاريتمي، ويوصل بين النقاط التي تمثل تراكيب الكاتيونات، والأنيونات بخطوط مستقيمة، لتشكل مضلعاً مغلقاً، ثم يصار إلى تظليله من أجل زيادة التوضيح (الشكلين 1و 2).



الشكل(7–1). استخدام مخططات ستيف لعرض تركيب المياه.

الشكل(7–2). نماذج من تركيب مياه الحقول النفطية وفقاً لمخططات ستيف.

4-7 – التركيب الكيميائي لمياه الحقول النفطية:

تحتوي مياه البحر العادية على حوالي 3.5% (35000 جزء من المليون)من المواد المذابة. يتكوّن حوالي 90% من هذه المواد من أيوني الكلور، والصوديوم؛ وبالمقارنة مع هذه المياه، فإن مياه الحقول النفطية تحتوي على كميات أكبر بكثير من المواد المذابة، التي تحتويها مياه البحار العادية، فقد تصل نسبة الملوحة في هذه المياه إلى أكثر من 300000 جزء من المليون، مع العلم بأن المياه التي تصل ملوحتها إلى أكثر من 100000 جزء من المليون تدعى المياه شديدة الملوحة (Brine water)، أو المحاليل المالحة.

توجد أكثر المياه ملوحةً في الأحواض غير المشوّهة (Un-deformed basin)، أو ضعيفة التشوّه، المحمية من التمديد بالمياه الجوية، وخاصةً عندما يحتوي التتابع الطبقي فيها على تشكيلات من المتبخرات، وعلى العكس من ذلك تتميز الأحواض شديدة التصدع، أو التي تحتوي على صخور خازنة قريبة من التكشفات بمياه ضعيفة الملوحة.

يسيطر النوع d حسب تصنيف سولين على مياه التشكيلات الصخرية المترسبة في أحواض داخلية، حيث تتميز هذه المياه بنسبٍ هامة من كلٍ من إيوني الكالسيوم، والماغنزيوم، إضافةً إلى الصوديوم، وتصل النسبة Ca:Mg في هذه المياه إلى 5:1، بينما يكون أنيون الكلور هو الأنيون المسيطر.

تتميز المياه الغنية بكلٍ من أنيوني البيكربونات، والسولفات، بأنها مياه تحت مشبعة بالأملاح إلى حدٍ كبير، وبأنها مياه مؤكسجة، وبالتالي يؤدي وجود هذه المياه إلى أكسدة النفط المرافق، وارتفاع نسبة النفتينات فيه.

تعد ظاهرة الأزموزية أحد الأسباب التي يمكن أن تؤدي إلى ارتفاع الملوحة في الطبقات الخازنة، حيث تصعد المياه لتخترق طبقات الشيل، وغيرها من الصخور غير النفوذة للنفط، بينما تبقى الأملاح، والنفط في الطبقة الخازنة، لذلك نجد أن المياه المسامية في الشيل تتميز بتراكيزٍ مرتفعة من SO_4^{-2} و HCO_3^- وتراكيز منخفضة(نسبياً) من Cl^- .

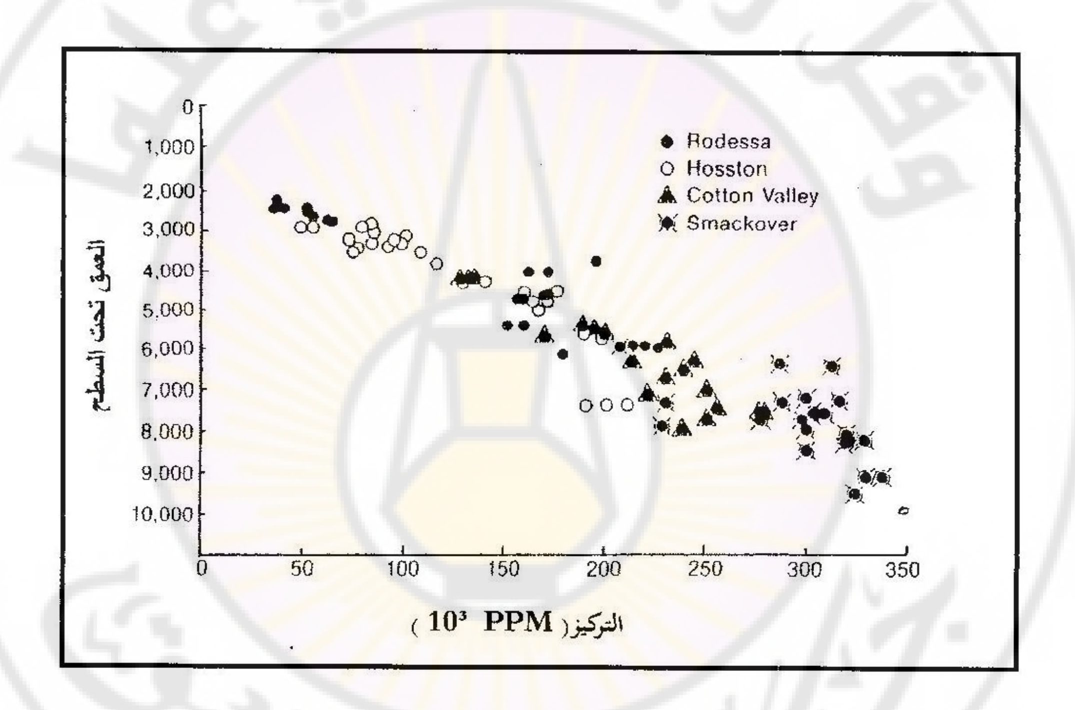
1-4-7 التركيب الكيميائي للمياه المتبقية:

تدل نتائج الدراسات أن التركيب الكيميائي للمياه المتبقية متشابه جداً في معظم أنحاء العالم، وأن تركيز الملوحة فيها يزداد بشكلٍ خطي كلما ازداد عمق الطمر(الشكل- 3)، كما تتميز بسيطرة كبيرة لأنيون الكلور، وبنسب ضعيفة جداً، أو حتى معدومة أحياناً لكلٍ من أنيوني السولفات، والبيكربونات، وتتكون الكاتيونات بشكل رئيس من كل من الصوديوم، الكالسيوم، والمغنيزيوم على التتالي، وتكون كميات كاتيون الكالسيوم أكبر عادةً من كميات كاتيون المغنيزيوم بثلاث إلى خمس مرات(معبراً عنها بالميلي مكافئ/ل)، وتزداد نسبة الكالسيوم عادةً، كلما ازدادت ملوحة المياه، ويعزى ارتفاع نسبة الكالسيوم إلى المغنيزيوم في المياه المتبقية إلى ثلاث عملياتٍ رئيسة، تتمثل بكلٍ من عمليات الألبتة، والدلمتة، وتحولات فلزات الغضار إلى كلوريت غني بالمغنزيوم.

يؤكد غنى المياه المتبقية الكبير بالكلوريد أصلها البحري، إلا أنه مما لا شك فيه أن المياه البحرية قد تعرضت خلال الزمن الجيولوجي إلى تغيرات حادة، نتج عنها في معظم الحالات إزالة معظم البيكربونات، والسولفات، بالإضافة إلى تناقص نسب المغنزيوم، بينما كانت نسب الكالسيوم تزداد بشكلٍ مستمرٍ، كما كانت تزداد الملوحة، كلما ازداد تصلب الرسوبيات(مع بعض الاستثناءات).

تؤدي الأزموزية العكسية إلى ازدياد تركيز المياه البحرية، حيث يقوم الشيل بدور الغشاء الأزموزي نصف النفوذ، الذي يؤدي إلى ازدياد تركيز الملح في الرمال المجاورة، كما يؤدي

تراص الشيل إلى ازدياد نسب المياه البنيوية، مما يقود إلى طرد الأملاح من الشيل إلى الرمال المجاورة، بشكلٍ مشابه لما يحدث عندما تتجمد مياه البحر لتطرد الأملاح من الجليد.



الشكل(7–3). ازدياد ملوحة المياه مع ازدياد عمق الطمر.

7–4–2 –التركيب الكيميائي للمياه الجوية:

تتميز المياه الجوية بأنها أقل ملوحة بكثير من المياه المتبقية، حيث لا يتجاوز تركيز الأملاح فيها 10000مل/ل، وكذلك فإن تركيبها الكيميائي يتراوح ضمن مجالات أوسع من المياه المتبقية، ويحتوي معظم المياه الجوية على نسبٍ هامة من البيكربونات، وهي غالباً تقع ضمن النوع b من تصنيف سولين (بيكربوناتية– صودية)، بينما يمكن

أن تنسب في بعض الأحيان إلى النوع a من هذا التصنيف (سولفاتية- صودية)، وعلى العكس من المياه المتبقية فإن نسب كل من الكالسيوم، والمغنيزيوم فيها منخفضة جداً.

يتأثر تركيز الأملاح في المياه الجوية بالمسافات التي تقطعها المياه المتسربة ببطء خلال الصخور النفوذة، فكلما ازدادت هذه المسافات، كلما ازدادت إمكانية اكتساب هذه المياه كميات جديدة من الأملاح، كما أنها تتأثر أيضاً بتركيب مياه الترب في منطقة التسرب، وبالتالي بالمناخ الذي توجد فيه هذه الترب، فتتميز الترب الموجودة في المناخ الرطب، والبارد(ترب البودزول Podzol) بقيم PH منخفضة، وبفقرهابكل من أيونات الكالسيوم، والمغنيزيوم، بينما تتميز ترب المناطق الصحراوية بقيم PH مرتفعة، وبغناها بكل من أيونات الكالسيوم، والمغنيزيوم.

تستطيع المياه الجوية أن تخترق التشكيلات النفوذة من خلال تكشفاتها السطحية، وهنا يمكن التمييز بين كلٍ من:

1-المناطق الجبلية، حيث يمكن أن يكون التكشف في إحدى جهات الحوض أعلى بكثير منه في الجهة المقابلة، مما يسمح للمياه الجوية العذبة المتسربة من التكشف أن تزيح المياه المالحة العميقة، وتحل مكانها، لكن هذه الإزاحةلا تكون عادةً كاملة، وذلك بسبب وجود بعض الحواجز الطبيعية، كالفوالق، لذلك يمكن أن تصادف أماكن من المنطقة تتميز بمياهٍ عذبة جوية، وأماكن تتكون من مياه متبقية شديدة الملوحة، بينما تتكون أماكن ثالثة من مياه مختلطة من النوعين السابقين.

2-المناطق السهلية(المسطحة)، لا تستطيع المياه الجوية العذبة في هذه المناطق، أن تشغل مكان المياه المتبقية، شديدة الملوحة في الأجزاء الأعمق من

الحوض، وتوجد المنطقة الانتقالية بين المياه العذبة والمالحة في أعماقٍ تتراوح بين 100 و 300م.

يصادف النفط عادةً في الأماكن، التي لا يحدث فيها تخفيف، ونزوح مستمر للمياه، والتي تتميز بمقاومية منخفضة، فيمكن أن تتميز أماكن الاجتياح المائي بمقاومية حوالي 1 أوم متر، بينما تكون قيم هذه المقاومية في الأماكن المحمية ذات المياه شديدة الملوحة حوالي 0.2 أوم.متر، لذلك فإن البحث عن النفط في مناطق المياه العذبة يتطلب رسم خرائط مقاومية المياه وتراكيزها، فكلما كانت المياه أكثر تركيزاً، كلما كانت تدل على مناطق محمية من الاجتياح المائي عن طريق حواجز فالقية، أو طبقية. من المهم الإشارة أيضاً إلى أنه يمكن للنفط، أو الغاز أن يكون في البنيات الأنتيكلينالية المرتفعة، أو البنيات الفالقية الكبيرة، محمياً من الاجتياح المائي في أماكن جريانه، وفي هذه الحالة ستختلف بشكلٍ حاد كيميائية المياه المتبقية في خزانات النفط، أو الغاز، عن المياه في النهاية السفلى من البنية، وستكون أكثر ملوحةً منها.

5–7 – تأثير المياه على المواد الهيدروكربونية:

تكون المواد الهيدروكربونية عادةً على تلامس فعّال مع المياه الطبقية، وتساعد الحركية الدائمة للمياه على استمرار تأثيرها التفاعلي النشط على هذه المواد، وهو ما يمكن أن يؤدي إلى تعديلات هامة في طبيعتها.

يتجلى تأثير المياه الطبقية على طبيعة المواد الهيدروكربونية من خلال كلٍ من تفاعلات الأكسدة، والانحلالية، والنشاط البكتيري.

1-5-7 الانحلالية:

تتميز المواد الهيدروكربونية عموماً بانحلالية ضعيفة جداً في المياه، إلا أنها ليست جميعها ذات انحلالية متماثلة، ويتصف التمايز الانحلالي للمواد الهيدروكربونية، وغير الهيدروكربونية المرافقة بالميزات التالية:

1-تتميز مركبات NSO بأنها الأكثر انحلالاً، وادمصاصاً.

2-المركبات العطرية أكثر انحلالاً بكثير من المركبات الأليفاتية ذات العدد الذري الكربوني المماثل، فالبنزن C_6H_6 أكثر انحلالاً بحوالي 185 مرة من الهكسانC_6H_{14}.

3-النفتينات أكثر انحلاليةً من البارافينات ذات العدد الذري الكربوني المماثل، فالبنتان الحلقي أكثر انحلاليةً في المياه العذبة من البنتان النظامي بأربع مرات.

4-تتناقص انحلالية المواد الهيدروكربونية المشبعة بشكلٍ كبير، كلما ازداد العدد الذري الكربوني فيها.

5-إن القطبية المرتفعة التي تتميز بها الأرومات، بالمقارنة مع البارافينات، تجعل انتزاعها من سطح الفلزات الغضارية في الصخور المصدرية أكثر صعوبةً، وبالتالي فإن النفط في الصخور الخازنة سيحتوي على نسبٍ من المركبات الأروماتية أقل، ونسبٍ من البارافينات والنفتينات أعلى منه في الصخور الأم التي تولد فيها.

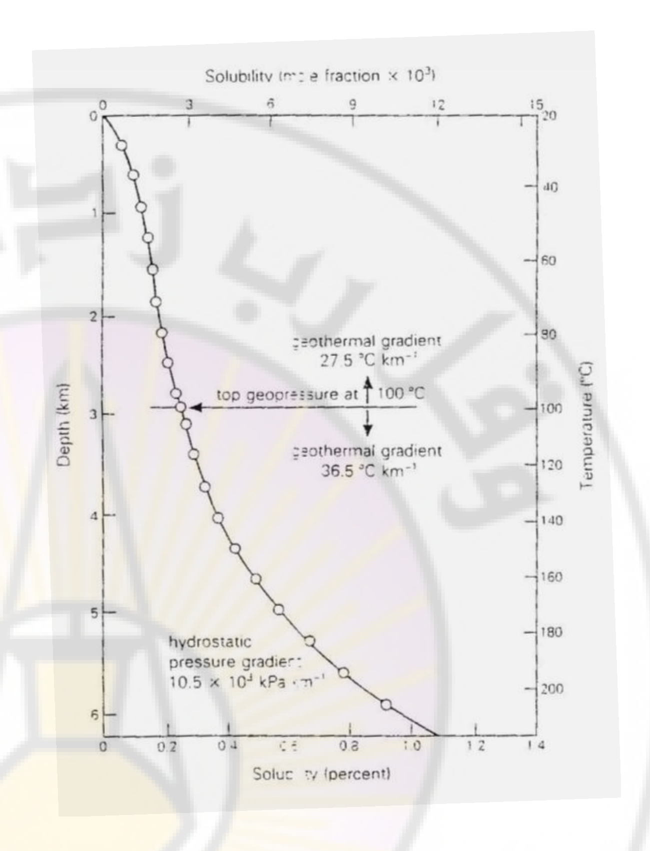
6-تتناقص الانحلالية مع ازدياد ملوحة المياه، وازدياد التشبع الغازي فيها.

7-يؤدي وجود المواد الهيدروكربونية السائلة إلى ازدياد انحلالية الغازات في المياه.

8-تزداد الانحلالية مع ارتفاع الحرارة بشكلٍ أسي(الشكل- 4)، وخاصةً في الحرارة التي تزيد عن 150ْ م، حيث يمكن أن تصل كمية الميتان المحلولة في المياه في الحرارة 300- 350ْ م، والضغط المرتفع المرافق لها إلى 140- 175 متر مكعب/متر مكعب من الماء.

7-5-2 الأكسدة:

تحتوي المياه المتحركة نحو الخزانات على الأكسيجين الحر، الذي يمكن أن يساهم في أكسدة المركبات الهيدروكربونية، إلا أن عدداً كبيراً من الجيولوجيين، والجيوكيميائيين يشك في أن يكون للأكسدة دوراً هاماً في التأثير على المواد الهيدروكربونية في الخزانات، وذلك لأن أكسدة النفط إلىCO_2، و H_2O تتطلب كميات هائلة من المياه المتحركة، ويمكن للحركة السريعة للمياه الحارة أن تزيل المواد الهيدروكربونية الخفيفة في المحلول، بدلاً من أن تؤكسدها؛ إلا أن دور الأكسدة يمكن أن يكون أكثر أهميةً في الخزانات الضحلة، حيث المياه أكثر برودةً، لكن التشكل السريع للحصيرة القطرانية في منطقة التلامس بين النفط والماء يحمي بقية العامود النفطي من تأثير هذه المياه.



الشكل(7–4). تزايد انحلالية الميتان مع ازدياد عمق الطمر.

7–5–3التفكك الحيوي:

يتطلب التفكك الحيوي لخامات النفط ثلاثة شروط، هي:

1–مياه متحركة تحتوي على حوالي 8ملغ/ل من الأكسيجين المحلول، لتأمين حياة البكتريا.

2–حرارة تشكيلة لا تزيد عن 50ْ م، لتسمح بنمو، وتطور البكتريا(لكنه يمكن لأنواع قليلة من البكتريا أن تتحمل حرارة تصل إلى 80ْ م)، مع العلم بأن أعظم تأثير للبكتريا يكون ضمن درجات حرارة الجو العادية، ويتناقص هذا التأثير كلما ارتفعت درجات الحرارة.

3-مواد هيدروكربونية خالية تقريباً منH_2S ، الذي يؤدي إلى تسمم البكتريا.

من الجدير ذكره أن البكتريا تقوم بتفكيك المواد الهيدروكربونية بشكلٍ اختياري، فهي لا تؤثر على جميع هذه المواد بنفس القدر، ويمكن أن نلخص طبيعة التفكك الحيوي على المواد الهيدروكربونية في النقاط التالية:

4-تتفكك المواد البارافينية بشكلٍ أسرع من المواد الأروماتية، أو النفتينية المقابلة لها، فتتحول الشموع البارافينية إلى موادٍ شمعية، و نفتينية – أروماتية، وتصبح أكثر ثقلاً.

5-على الرغم من الانحلالية الأقل للسلاسل البارافينية النظامية الطويلة،إلا أنها تتفكك بسرعةٍ أكبر من تلك السلاسل البارافينية النظامية القصيرة.

6-تتأكسد البارافينات المتشعبة(المتفرعة) بشكلٍ أسرع من البارافينات النظامية المقابلة لها.

7-يؤدي التفكك البكتيري إلى ازدياد نسبة مركبات NSO، وتؤدي أكسدة المواد الهيدروكربونية، ودخول الكبريت خلال التفكك الحيوي إلى تولد الاسفلتينات.

8-يؤدي التفكك الحيوي، والغسل المائي إلى ازدياد قيم الفعالية الضوئية، وذلك بسبب ازدياد نسب النفتينات الناتجة عن نقصان نسب البارافينات، والأرومات، وكذلك بسبب ازدياد نسب المركبات العضوية الحاملة للأكسيجين.

يؤدي التفكك البكتيري أو المائي، بالإضافة إلى ما سبق إلى إنقاص قيم API، ونسب كل من الجازولين، والبنزين، لذلك فإن النفط المتفكك هو نفط ثقيل، كبريتي، ويحتوي على نسبٍ مرتفعة من مركبات الأكسيجين.

يمكن للغازات أن تتفكك بشكلٍ مشابهٍ لتفكك النفوط، فتخسر ما تحتويه من الإيثان، و من الجازولين(وهي أصلاً نسب ضئيلة جداً)، بينما تزداد نسبة النيتروجين فيها.

يمكن لأي من التفكك الحيوي، أو المائي للمواد الهيدروكربونية أن يحدث في أية مرحلة من مراحل النضج، لكنهما يحدثان بشكلٍ رئيس أثناء الهجرة الثانوية، لأن المياه الطبقية لا تستطيع أن تخترق النفط المتراكم أخيراً في قمة المصيدة، كما أن المياه الجوية المتسربة من خلال التكشفات الطبقية تتحرك وفقاً لميول الطبقة، بينما يكون من الصعب عليها أن تتسرب مخترقةً التجمعات النفطية.

تؤدي النتيجة النهائية للتفكك إلى وجود مناطق بترولية ذات مساحات واسعة من البقايا النفطية الثقيلة على السطح، أو تحته تماماً، وتشير الحصيرة القطرانية، أو الأحزمة القطرانية إلى نهايات الأحواض، حيث تصل الصخور الخازنة إلى السطح، أو تقترب منه.



الفصل الثامن

المضاهاة(المعالقة)

8- 1- مقدمة:

يعد تحديد ما إذا كان لعينتين من المادة العضوية نفس المنشأ من المعايير الهامة التي غالباً ما يتم اللجوء إليها للتأكد من الصخور المصدرية لتراكم بترولي معين، أو للتنبؤ بطريق هجرة المواد الهيدروكربونية. تتم المضاهاة عادة عن طريق المقارنة بين الميزات الكيميائية والفيزيائية للعينات، ويمكن لهذه المضاهاة أن تتم بين عينتين متماثلتين من حيث النوعية، على سبيل المثال بين عينتين نفطيتين، أو عينتين من البيتومين مأخوذتين من مكانين مختلفين، كما يمكن أن تتم بين عينتين مختلفتين، على سبيل المثال نفط- بيتومين، أو نفط- كيروجين، أو بيتومين- كيروجين. يتم خلال عملية المضاهاة المقارنة بين مجموعة من الميزات المحددة لكل عينة.

8- 2- الأنماط الرئيسة لمعايير المقارنة:

يمكن تقسيم معايير المضاهاة المستخدمة إلى معايير كلية(Bulk parameters)، ومعايير خاصة(Specific parameters).

1-المعايير الكلية: تشير المعايير الكلية إلى ميزات العينة ككل، على سبيل المثال قيم API، محتوى الكبريت، محتوى المواد الهيدروكربونية المشبعة، نقطة الانصباب..الخ.

2-المعايير الخاصة: يتم في المعايير الخاصة التركيز بشكلٍ تفصيلي على ميزة معينة من كسارة صغيرة من العينات، على سبيل المثال معدلات بعض المؤشرات الحيوية إلى بعضها.

تتأثر الميزات المستخدمة في المعايير الكلية بشكل هام بكل العمليات التي يمكن أن تعاني منها المادة العضوية والمواد الهيدروكربونية، وذلك كالهجرة، والتكسر الحراري، والتفكك الحيوي، كما أنه يمكن للمعايير الخاصة أن تتأثر أحياناً بكلٍ من التلوث أو التفكك الحيوي.

تعد المعايير العامة، بالمقارنة مع المعايير الخاصة، هي الأفضل في اكتشاف التحولات التي تعرضت لها المادة العضوية، لكنه لا يمكن الاعتماد عليها عموماً كمؤشر إيجابي في عمليات المضاهاة من دون استخدام المعايير الخاصة، لذلك فإنه من المهم استخدام كلا النوعين من المعايير.

يلجأ في عمليات المضاهاة بين العينات النفطية(بسبب تماثل الغالبية العظمى من النفوط) إلى عمليات الاحتمالات المبنية على عددٍ من المؤشرات الايجابية للربط، بشرط عدم وجود أي مؤشر سلبي لا يمكن تفسيره.

تعد المؤشرات السلبية أكثر قوةً من المؤشرات الإيجابية في عملية المضاهاة، فإذا ما اختلفت عينتان في إحدى الميزات الكلية، دون التمكن من تفسير سبب هذا الاختلاف واعتباره ناتجاً عن التحولات أو النقل، أو التفكك الحيوي، فإنه من المؤكد عندها عدم وجود أي ارتباط منشئي بين هاتين العينتين. لكنه ليس للمؤشر السلبي عند استخدام المعايير الخاصة نفس القوة التي يتمتع بها عند استخدام المعايير الكلية، فإذا ما لم تتوافق إحدى الميزات المستخدمة في المعايير الخاصة بين عينتين، فإنه ليس شرطاً أن تكونا مختلفتين، لأن هذا الاختلاف يمكن أن يكون ناتجاً عن التلوث أو التفكك، لكن تكرار عدم التوافق بين عددٍ من المعايير الخاصة يشير إلى عدم وجود ارتباط بين العينتين.

8- 2- 1- أهم المعايير الكلية المستخدمة في المضاهاة:

1-دليل معهد البترول الأمريكي API gravity: تحسب قيم API من خلال العلاقة:

API= (141.5/specific gravity)- 131.5

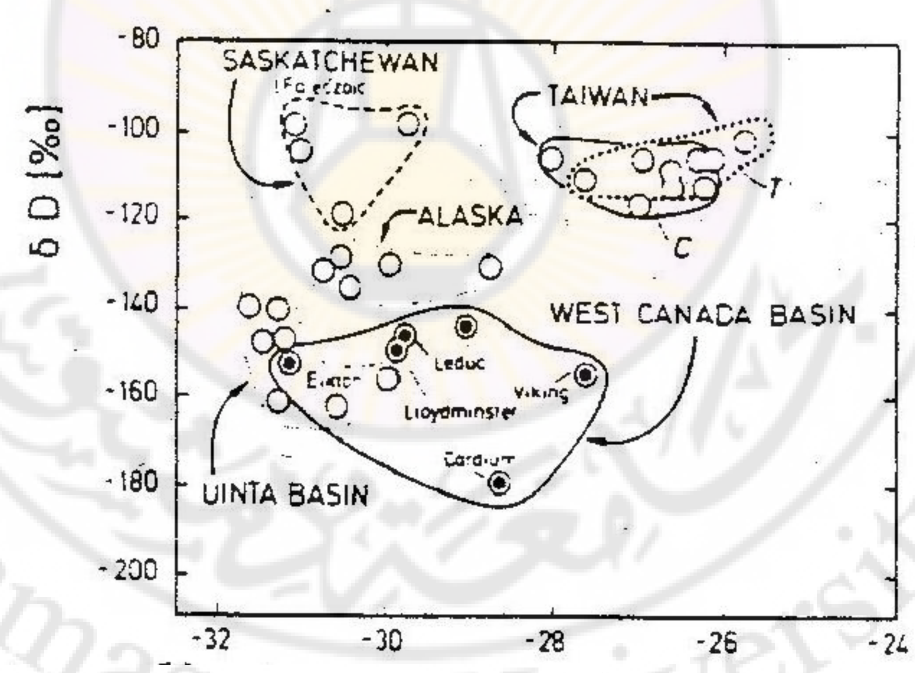
تقع قيم API في معظم النفوط بين 25° و 45° ، وتكون هذه القيم أقل من 20 في النفوط المتعرضة للتفكك الحيوي، وغالباً ما تترافق هذه الحالة مع نسبة مرتفعة من الكبريت. تميل العلاقة بين اللزوجة و API عادةً لأن تكون عكسية، لكن النفوط التي تحتوي على نسبة مرتفعة من الشموع البارافينية يمكن أن تتميز بقيم API مرتفعة، وبلزوجة عالية في نفس الوقت.

2-محتوى الكبريت: تتميز معظم النفوط بنسبة كبريت منخفضة تقل عن 0.5% وزناً، لكن هناك بعض النفوط التي يمكن أن تحتوي على نسبة مرتفعة من هذا العنصر، والتي يعتقد بأنها على الأغلب قد أتت من صخور مولدة غنية بالمادة العضوية وليست حطامية. يتواجد معظم الكبريت في الكسارة الأسفلتينية، وهو يتركز في البنيات الحلقية ذات الحلقات العطرية المتعددة، وتزداد نسبة الكبريت عادةً كلما كان النفط أشد تأثراً بالتفكك الحيوي.

3-المعدلات النظائرية: يعد المعدلان النظائريان $^{13}C/^{12}C$، و D/H أكثر المعدلات النظائرية استخداماً للمضاهاة، وخاصةً بالنسبة للغازات، كما يستخدم أحياناً المعدل النظائري$^{34}S/^{32}S$ في العينات ذات المحتوى الكبريتي المرتفع. إن قيم $\partial^{13}C$ في النفط هي وسطياً أكثر سلبية بحوالي 2‰ من الكيروجين الذي يفترض أن يكون المولد، كما أن هذه القيمة هي أيضاً في البيتومين أقل بحوالي 2‰ من الكيروجين الذي يستخلص منه، وهو ما يؤدي إلى الاستنتاج بأن التقطير النظائري يحصل أثناء الكاتاجينيز، وبأنه ضعيف التأثر بعمليات الطرد والهجرة. إن هذا الأمر يدل أيضاً على أنه إذا كان النفط أثقل نظائرياً من كيروجين معين، فإن هذا الكيروجين بالتأكيد ليس هو المولد لذلك النفط. من جهة أخرى فإن كل من النفط والكيروجين المتشكلين في بيئات تبخرية عالية الإرجاع هي غالباً ثقيلة نظائرياً، وقيم $\partial^{13}C$ في النفط هنا هي غالباً حوالي 20‰-،

بالمقارنة مع PDB، ويعتقد أن السبب هنا يعود إلى أنها تنشأ بشكلٍ أساسي من الإشنيات. ومن جهة أخرى فإن النفوط ذات المحتوى الشمعي المرتفع(Waxy oil)، هي غالباً خفيفة نظائرياً، وكثيراً ما تكون قيمها أكثر سلبية من ‰30- بالمقارنة مع PDB، وفي الحقيقة فإن هذه القيم تتراوح في الغالبية العظمى من النفوط والكيروجين بين ‰24- و ‰28- بالمقارنة مع PDB.

توجد بعض الدراسات التي تحاول الاستفادة من الربط بين معدلات كل من نظيري الهيدروجين، و الكربون 13 و 12 في مخططات ثنائية، والربط بين العينات ذات المعدلات المتشابهة(الشكل 10-1). وبشكلٍ عام فإن نسبة الديتريوم الآتي من الكربونات هي أعلى منها في ذلك الآتي من الشيل، وبالتالي فإن الأول هو أثقل نظائرياً.



الشكل(8-1). تصنيف النفوط اعتماداً على المخطط الثنائي ‰əD مقابل ‰$ə^{13}C$

4-نتائج الكروماتوغراف الغازي: تتم المقارنة بين الكروماتوغرامات الناتجة من تحاليل عينات نفطية خفيفة أو ثقيلة، وكذلك المواد الهيدروكربونية التي يمكن استخلاصها من

الصخور، والمقارنة بين جميع البيكات الناتجة واحداً تلو الآخر، واستنتاج التشابه أو الاختلاف. وتستخدم عادة معدلات مركبات هيدروكربونية خفيفة مختلفة بعضها إلى جانب بعض من أجل المضاهاة أو الاستدلال على النضج، حيث تزداد نسبة الإيزوميرات المتشعبة مع تقدم مراحل النضج.

5- صفوف المركبات: يتم هنا استخدام معدلات الصفوف الهيدروكربونية المختلفة إلى بعضها إلى جانب بعض (المشبعة، الأروماتية، الراتنجات، الأسفلتينات)، فالنسبة المنخفضة للمواد الهيدروكربونية المستخلصة من الصخر تشير إلى عدم النضج الكافي، بينما تشير النسبة المرتفعة إلى النضج الكافي أو إلى التلوث بسائل الحفر أو إلى وجود نفط مهاجر.

إن معظم النفوط تحتوي على أكثر من 75% من المركبات الهيدروكربونية، بينما يمكن أن تكون نسبة هذه المركبات منخفضة نسبياً في بعض النفوط ذات مستوي النضج المنخفض والمتشكلة من كيروجين ذي نسبة كبريت مرتفعة.

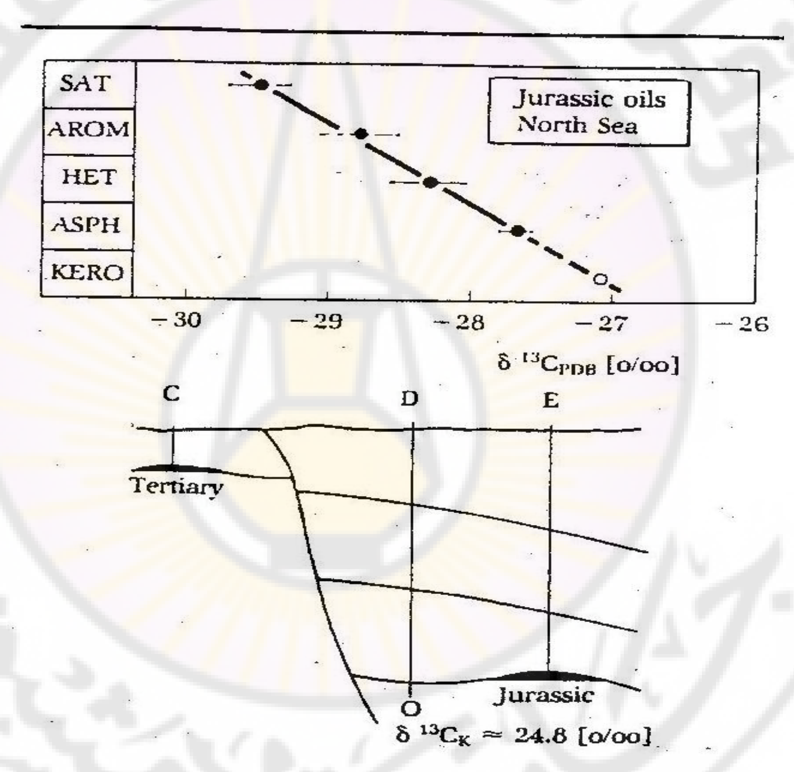
8- 2- 2- المعايير الخاصة:

1-البروفيلات النظائرية: وهي تحسب في الكسارات التي يتم الحصول عليها من العامود الكروماتوغرافي، أو في مجموعة من المركبات الخاصة كالألكانات النظامية، فقيم $\partial^{13}C$ ستختلف إلى حدٍ ما تدريجياً بين الكيروجين، وبين كل من الأسفلتين والنفط الخام المتعلقين به، وذلك كما في(الشكل8-2) الذي يبين حالة مثالية لتوزع هذه القيم التي تتوزع عملياً في معظم الحالات العملية بشكل أكثر تبعثراً.

استخدم Sofer العلاقة التالية بين قيم $\partial^{13}C$ في كلٍ من الكسارات الهيدروكربونية المشبعة وفي الأرومات للتمييز بين المواد الهيدروكربونية ذات الأصل البحري الصرف، أو المتأثر بمشاركة اليابسة:

$$X= -2.53(^{13}C\partial_{Sat}) + 2.22(^{13}C\partial_{Aro})- 11.56$$

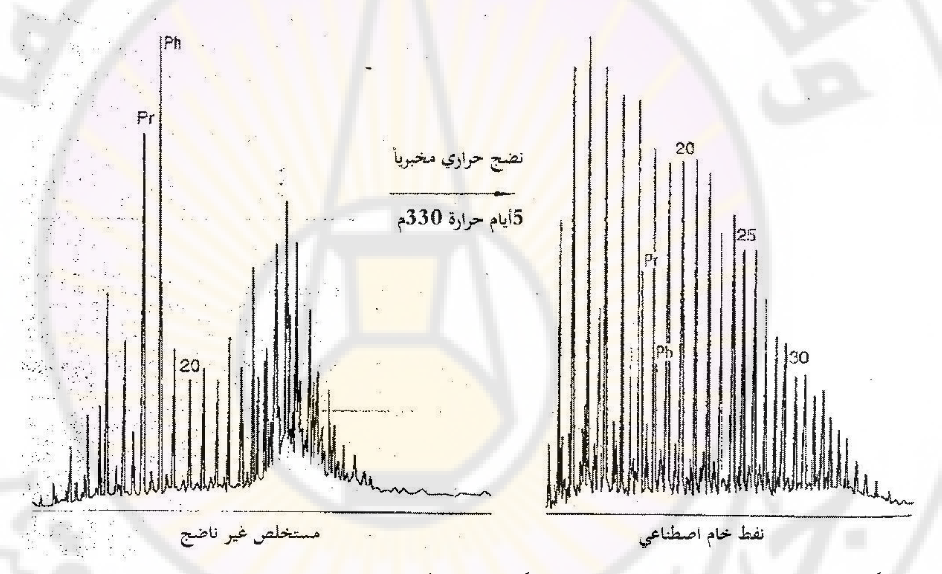
حيث تشير القيم التي تقل عن 0.47 إلى نفط ذي أصل بحري صرف، يحتوي على نسبة منخفضة من الشموع، بينما تعبر القيم الأخرى عن مشاركة اليابسة في النفط الذي يحتوي على نسبة شموع مرتفعة.



الشكل(8-2). مثال على عدم وجود رابط منشئي بين اعتماداً على تركيب نظائر الكربون لأربع كسارات نفطية وكيروجين. حيث تبين عدم وجود رابط منشئي بي النفوط والصخور الجوراسية المصدرية المفترضة.

2-توزع الألكانات: يتم الاعتماد هنا على المقارنة بين توزع الألكانات، أو الألكانات النظامية الناتج عن التحليل في الكروماتوغراف الغازي، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير عامل النضج إذا كانت العينات المستخدمة ذات درجات نضج مختلفة.

يستخدم لغرض المضاهاة في هذه الطريقة المقارنة بين الهيئة العامة للبيكات الناتجة عن التحليل الكروماتوغرافي للألكانات النظامية، حيث تصبح السلاسل أكثر قصراً مع تقدم مراحل النضج(الشكل 8-3)، لكن هذه الطريقة تؤخذ بحذر لأنه من المستحيل تطبيق المقارنة المباشرة، لأن نسب البارافينات الشمعية تصبح تافهة جداً مع تقدم مراحل النضج، كما أنه من الصعب جداً مضاهاة السلاسل الألكانية ذات الأصل البحري الكامل، لأنها تبدو دائماً وكأنها تشير إلى نفوط ناضجة.



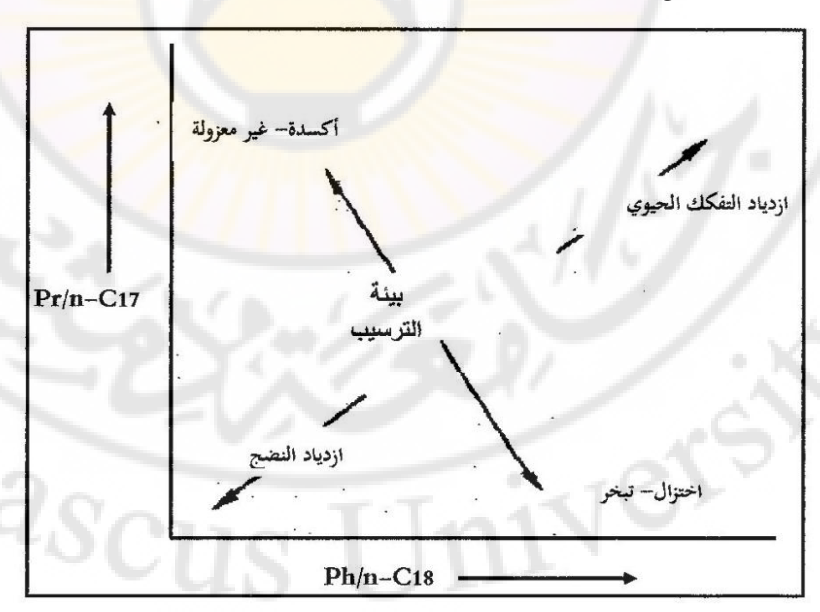
الشكل(8-3).مقارنة بين نتيجتي تحليل الكروماتوغراف الغازي لعينة غير ناضجة مستخلصة من شيل كامبريدج، مع النفط المستخلص اصطناعياً عن طريق تسخين الشيل لمدة ستة أيام في وعاء مغلق.

1-معدل البريستان إلى الفيتان: يعد معدل البريستان إلى الفيتان من البارامترات الجيدة للمضاهاة وخاصةً أنها حساسة للظروف الدياجينيتيكية، فتشير القيم المرتفعة جداً إلى مشاركة اليابسة بما فيها المواد الفحمية، بينما تشير القيم التي تقل عن الواحد إلى بيئات بحرية عالية الإرجاع، والقيم التي تتراوح بين 1 و 3 إلى رسوبيات بحرية مؤكسجة. لكن اكتشاف أن قيم معدلات البريستان إلى الفيتان تزيد عن الواحد في بعض النفوط

المستخلصة من رسوبيات ترسبت في أوساط مرجعة، وكذلك حقيقة أن هذا المعدل يتناقص مع تقدم مراحل النضج، يتطلب الاستخدام الحذر لهذا المعيار.

2-معدلات الإيزوبرينوئيد إلى الألكانات النظامية: يستخدم هنا بشكل رئيس معدل البريستان إلى C17، والفيتان إلى C18، وقد تم اختيار هذه المركبات لأن كل زوج منهما يخرج من الكروماتوغراف الغازي بنفس الوقت تقريباً. يزداد معدل البريستان إلى الفيتان مع ازدياد نسبة الأكسيجين في الرسوبيات، كما أن الألكانات النظامية تتولد بشكلٍ أسرع من تولد الإيزوبرونيئيدات مع تقدم مراحل النضج، وبالتالي تتناقص قيم معدلات الإيزوبرونيئيدات إلى الألكانات النظامية، بينما تزداد قيم هذه المعدلات مع ازدياد تعرض النفط للتآكل الحيوي لأن الألكانات النظامية تتآكل بسرعة أكبر من الإيزوبرونيئيدات.

لقد سمحت كل هذه الحقائق باستخدام المخطط الثنائي Phy/C18 مقابل Pr/C17للاستدلال على كل من التفكك الحيوي، النضج، ووسط الترسيب للعينات المدروسة(الشكل 8-4).



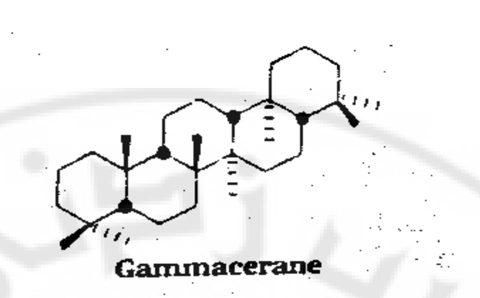
الشكل(8-4). استخدام المخطط الثنائي Phy/C18 مقابل Pr/C17للاستدلال على كل من التفكك الحيوي، النضج، ووسط الترسيب للعينات المدروسة.

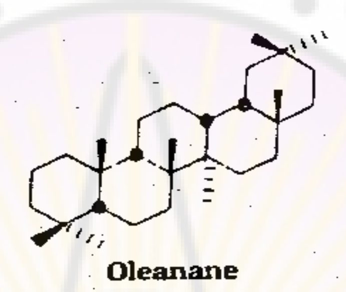
3-معدل الفاناديوم إلى النيكل في البورفيرينات: تتميز المستخلصات أو النفوط الآتية من الرسوبيات في الأوساط غير المؤكسجة، التي يحدث فيها ارجاع عالي للسولفات بمعدلات مرتفعة من الفاناديل إلى النيكل في البورفيرينات، بينما تتميز المستخلصات أو النفوط الآتية من رسوبيات ذات PH أكبر من 7، ولم تتعرض إلى درجة عالية من ارجاع السولفات بمعدلات فاناديوم إلى نيكل منخفضة، لكنها تتغير بشكل هام اعتماداً على تغير الظروف التي تؤثر على وجود إيوني النيكل والفاناديل في الوسط، وعلى العكس من ذلك فإن الرسوبيات ذات الوسط الحامضي، التي لا يتم فيها ارجاع السولفات بشكل هام، فإنها تتميز بمعدلات منخفضة جداً من الفاناديل إلى النيكل في البورفيرينات.

4-المؤشرات الحيوية ذات المركبات الهيدروكربونية الحلقية: تعد التريتربانات(Triterpanes)إحدى أهم المؤشرات الحيوية التي يمكن استخدامها في المضاهاة، وذلك لكونها حساسة للظروف الدياجينيزية، وللتفكك الحيوي، وفي بعض الحالات لنوع الكائن الحي الذي أتت منه المادة العضوية.

لقد تبين أن لمعدل C29 إلى C30 في الهوبانات النظامية علاقة مع بيئة الترسيب، حيث يمكن أن تشير سيطرة C29 إلى بيئة(euxinic)، يمكن أن يكون للتريتربانات الأخرى التي يمكن مصادفتها أهمية في التعرف على البيئات القديمة، فالهوبان C28 ينتشر في الرسوبيات التي توضعت في الأوساط غير المؤكسجة أو ربما في euxinic إن السلف المباشر لهذا الهوبان غير معروف بشكلٍ أكيد، لكنه يعتقد أنه على الأغلب ميكروبي.

ومن الأمثلة أيضاً على أهمية الهوبانات أن الغاماسيرين(Gammacerane)(8-5) يترافق مع البيئات البحيرية، وأنه يأتي من البروتوزوان(Protozoan) بينما يعتقد أن الأوليانين(Oleanane) يترافق مع بعض البيئات الدلتاوية، وأن مصدره نباتات اليابسة.





الشكل(8–5). البنية الكيميائية للغاماسيرين(Gammacerane)، والأوليانين(Oleanane) من مصدرين: بحيري، ويابسة.

تعد الستيرانات ذات أهمية كبيرة في عملية المضاهاة، وذلك بسبب العلاقة المباشرة بين كل من الستيرانات C27, C28, C29مع أسلافهم من الستيرولات (الشكلين 8–6 و 8–7)، فالستيرول C27 ينتشر في الكائنات الحية البحرية، بينما الستيرول C29 أكثر انتشاراً في نباتات اليابسة، إن هذا الأمر يمكن الاستفادة منه في مخططٍ ثلاثي يمكن من خلاله ربط العينة المحللة بالبيئة أو الأصل الذي نشأت منه(الشكل 8–9)، إلا أن لهذا الأمر بعض المحاذير التي تجعل استخدام C27-C29 في الاستدلال على البيئة والمنشأ حذراً، من هذه المحاذير أن نسبة C29غالباً ما تكون أعلى من C27 في صخور ونفوط ما قبل السيلوري على الرغم من غياب نباتات اليابسة في تلك الأزمنة، وهو ما يسمح بالافتراض بأن بعض الكائنات الحية البحرية التي كانت تعيش في ذلك الزمن تحتوي على كميات من الستيرويد C29 أكبر من تلك الكميات التي تحويها من C27، ومن الممكن أن نفس تلك الكائنات تمكنت بعد زمن السيلوري من توليد كميات من C29 أكبر من C27. ومن جهةٍ أخرى فإنه يتم خلال مرحلة النافذة النفطية تولد نوعيات جديدة من

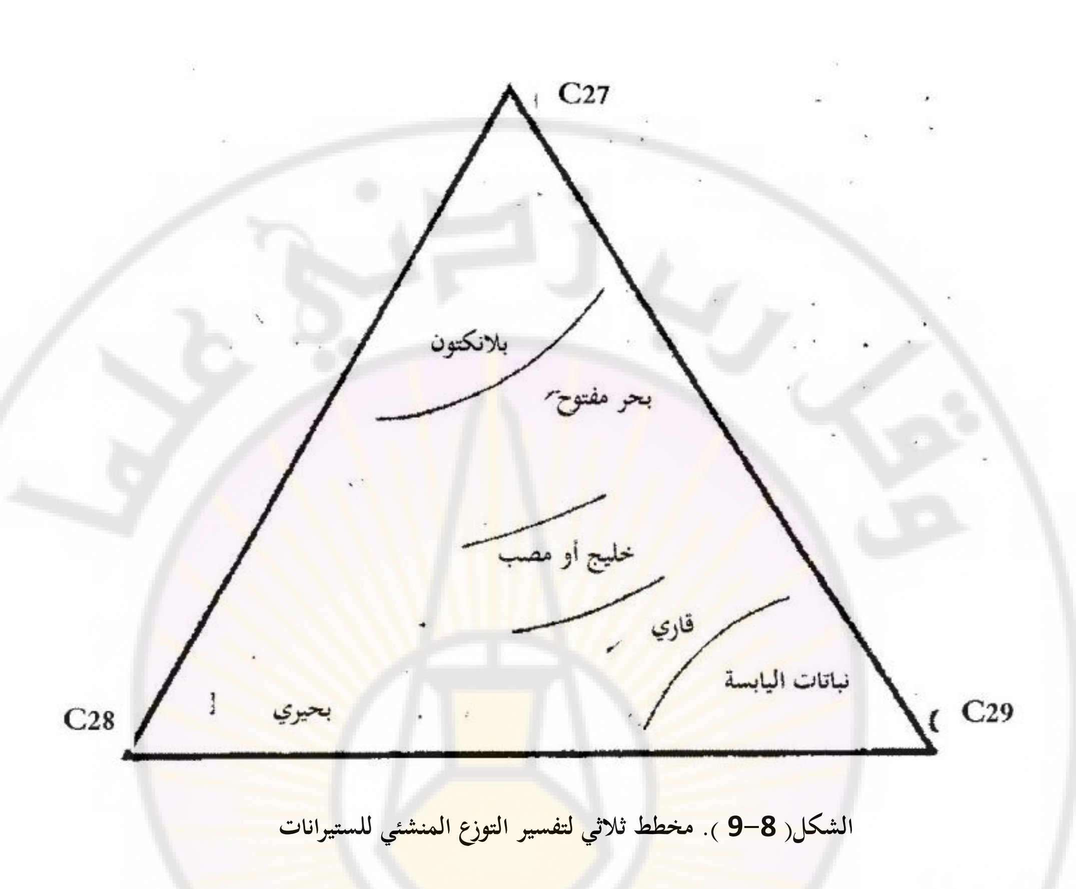
الستيرانات من خلال تفاعلات كاتاجينيزية متنوعة، مما يؤدي إلى تعديلات هامة في جزيئات الستيرانات(الشكل 8-10)، مما يجعل الكرواتوغرام(m/z 217) الناتج عن تحاليل الغازكروماتوغراف-الطيف الكتلي أكثر تعقيداً (الشكل8-11)، يمكن أن يؤدي إلى تراكب عدة بيكات فوق بعضها، ويجعل من الصعب حساب نسبة الستيرانات النظامية بشكل دقيق. من جهةٍ أخرى فإن أهمية الستيرانات تتناقص عندما يكون التفكك الحيوي شديداً، وذلك لأن الستيرانات النظامية تزال نهائياً في المراحل الأخيرة لهذا التفكك(لكنه توجد ستيرانات أخرى لا تتأثر بالتفكك الحيوي وبالتالي يمكن استخدامها لهذا الغرض).

Sitostane C_{29} — Ergostane C_{28} — Cholestane C_{27}

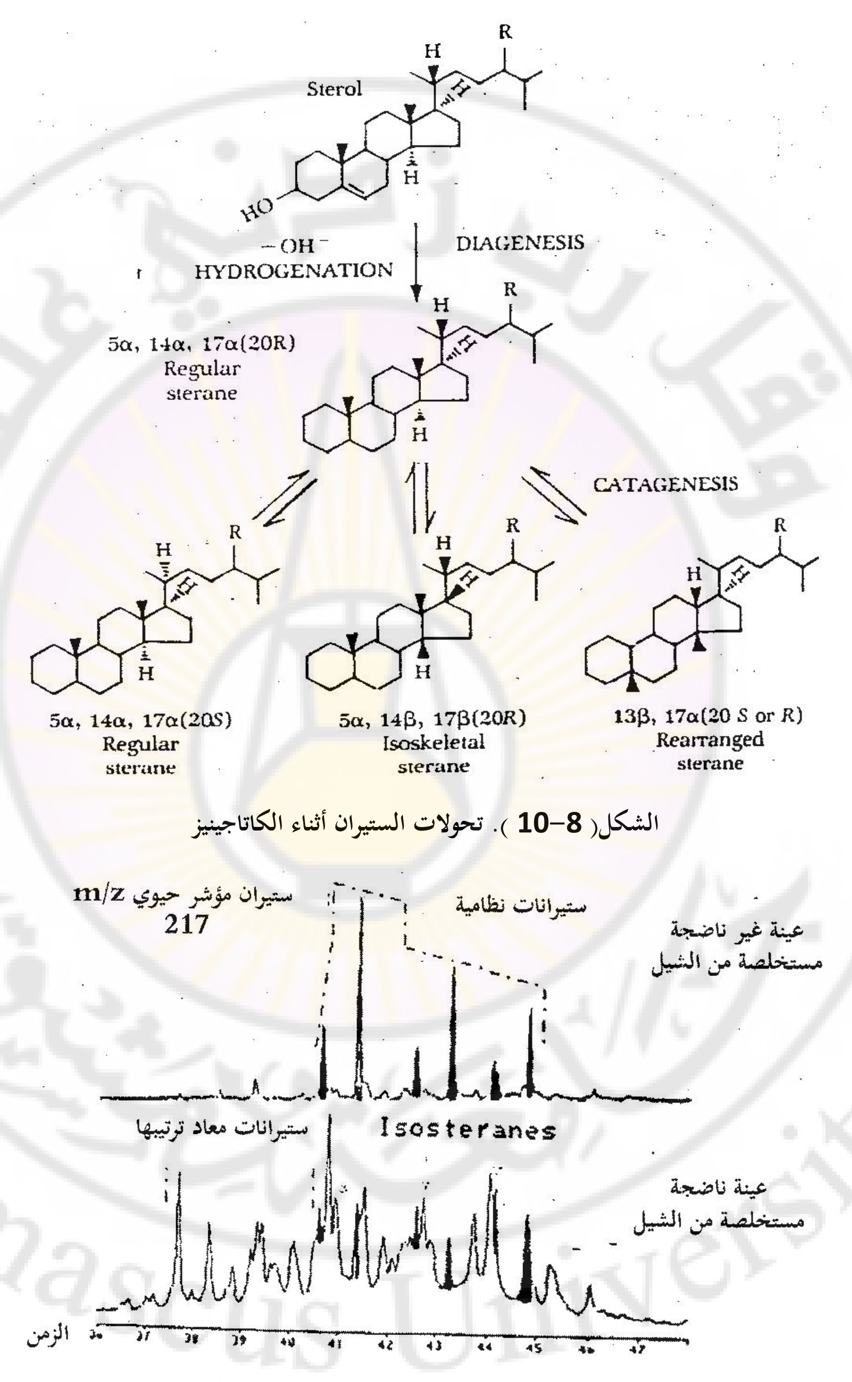
الشكل(8-6). الستيرانات الشائعة في النفط ومستخلصات الصخور.

C_{29} — C_{30}

الشكل(8-7). بنية كل من الهوبانC29 و C30



الشكل(**8-9**). مخطط ثلاثي لتفسير التوزع المنشئي للستيرانات



الشكل(**8–10**). تحولات الستيران أثناء الكاتاجينيز

الشكل(**8–11**). مثال على تراكب عدد من بيكات الستيران في مخططات الكروماتوغرام الكتلي، مما يؤدي إلى تعقيد التحليلي النوعي بشكل كبير.

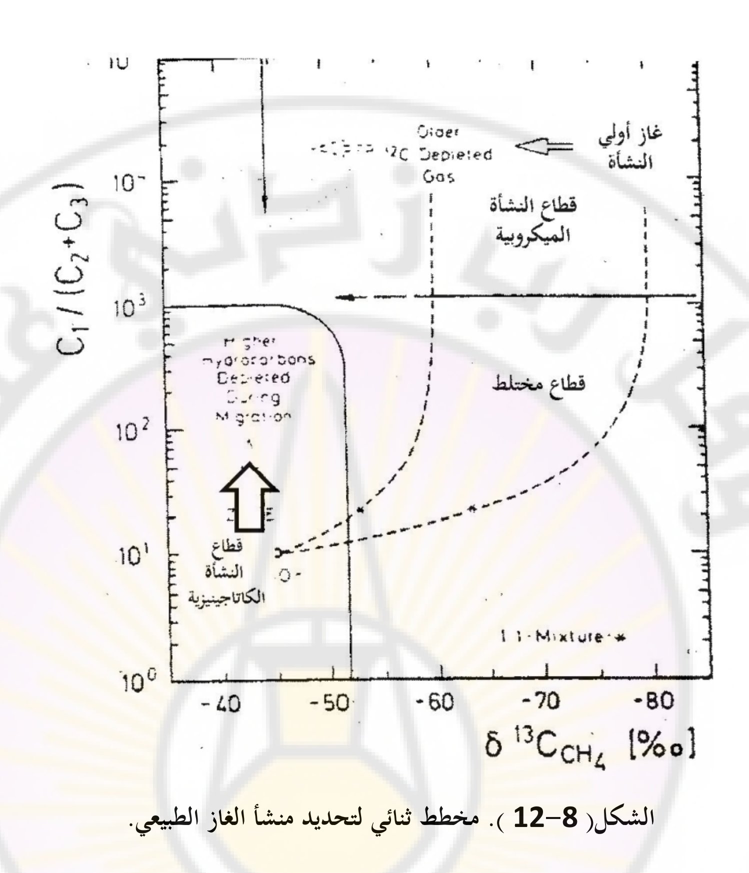
8- 3- معايير المضاهاة للغازات:

لا شك بأن مضاهاة الغازات أكثر صعوبة بكثير من مضاهاة النفوط، وذلك كون المعلومات التي يمكن الحصول عليها من جزيئات الغاز أقل بكثير من تلك التي يمكن الحصول عليها من جزيئات النفط، لذلك فإن معايير المضاهاة باستخدام الغازات تقتصر على كل من $\delta^{13}C$، δD، والرطوبة.

1-معدلات نظير كل من الكربون، والهيدروجين: يستخدم عادةً الميتان المستخلص من المزيج الغازي في قياس معدلات نظير الكربون$\delta^{13}C$، كما يستخدم لهذا الغرض أحياناً، ولكن بشكل نادر الإيثان، والبروبان. أما بالنسبة لنظير الهيدروجين δD، فإنه يحسب عادة فقط في الميثان.

2-الرطوبة: تعبر الرطوبة هنا عن نسبة الغازات الأثقل من الميثان في المزيج الغازي، وينظر إلى الغازات التي تكون فيها نسبة الميثان أكثر من 99% على اعتبارها غازات جافة. تتولد الغازات الجافة إما عن طريق البكتريا، وتتميز هذه الغازات بأنها جافة جداً، وذلك لأن مولدات الميثان في هذه الحالة ، لا تولد إلا كميات قليلة جداً من الإيثان، والمركبات الهيدروكربونية الأثقل، أو عن طريق ميتاجينيز الكيروجين، ومن التكسر الحراري المتأخر للنفط، والغاز الرطب؛ أما بالنسبة للغازات الرطبة فإنها تتولد عن طريق التكسّر الحراري المبكر للنفط، أو عن طريق كاتاجينيز النفط.

من الجدير ذكره أنه لا توجد طريقة للتمييز بين الأصول المحتملة المتنوعة لأي من الغازات الرطبة أو الجافة عن طريق تركيب الهيدروكربون لوحده، لكنه يمكن عن طريق الجمع بين المعلومات المتحصل عليها من قياسات الرطوبة، ومن قياسات التركيب النظائري للكربون، التمييز بسهولة بين كل من الغازات الجافة ذات المنشأ الحيوي، وتلك ذات المنشا الميتاجينيزي(الشكل 8-12).



الشكل(8–12). مخطط ثنائي لتحديد منشأ الغاز الطبيعي.



الفصل التاسع

تحولات البترول في الخزان

9-1 معلومات أساسية:

يعود وجود البترول في المكمن في طور معين، وكذلك اختلاف صفاته الفيزيائية والكيميائية، إلى مجموعةعوامل، من أهمها:

1-عمليات التفكك الحراري، و الحيوي، التي يمكن أن يتعرض لها.

2- الغسل المائي.

3- إزالة الإسفلت.

4-الفصل الثقلي.

5- الهجرة من المكمن،أو إليه.

تؤثر نتائج كل هذه التغيرات على اقتصادية الاستكشاف البترولي، وبالتالي فإن فهمها، والتنبؤ بها، يمكن أن يساهم في تقويم البترول المأمول.

يمكن أن تتسرب المياه الجوفية في الأحواض إلى أعماقٍ كبيرة، قد تزيد في بعض الحالات عن 3000م، وذلك كما في حقول ساحل بوليفار في فنزويلا، حيث وصل عمق اختراق هذه المياه إلى ما يقارب 3048م(Bockmeuleu et al,1983). يؤدي احتكاك هذه المياه مع التراكمات البترولية إلى إذابة تفاضلية للمواد الهيدروكربونية القابلة للانحلال، وذلك كالميتان، البنزين، التولوين و غيرها؛ كما يمكن للميكروبات المجهرية الدقيقة، الموجودة في هذه المياه أن تهضم الجزيئات الهيدروكربونية الصغيرة، كالميتان، والايتان، مما يؤدي إلى إنتاج نفط ثقيل. يمكن من جهةٍ أخرى للمياه البينية أن

تحتوي على تنوعٍ واسعٍ من الكائنات الدقيقة، التي يمكنها هضم المواد الهيدروكربونية، بما فيها البارافينات، والنفتينات، والعطريات.

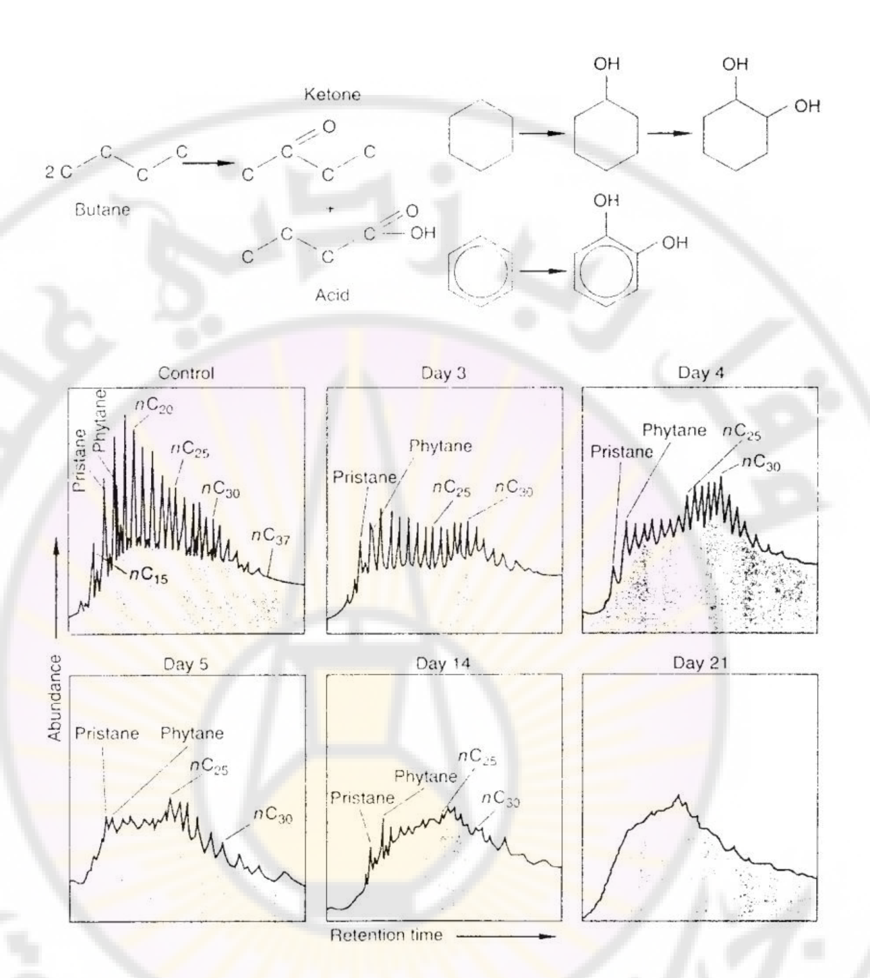
يحدث التفكك الحيوي للبترول في جميع أطواره، اعتباراً من الغاز، حتى البقايا، ويبدأ هذا التفكك اعتباراً من الجزيئات الأخف، حتى الجزيئات الأثقل. يؤدي التفكك التفاضلي إلى تشكل الغاز الجاف، الذي يتكون بشكلٍ رئيس من الميتان، لذلك فإنه يمكن للغاز الجاف، الذي يترافق في كثير من الخزانات المعروفة مع النفط الثقيل المتفكك حيوياً، ومع الإسفلت، أن يكون له هذه النشأة، أو الأصل. وبالمقارنة مع البروبان ذي الأصل الحراري، فإن البروبان في الغازات الناتجة عن التفكك الحيوي يتميز بارتفاع قيم $\delta^{13}C$ بشكلٍ شاذ، وذلك لأن الكائنات المجهرية الدقيقة تفضل التهام البروبان الخفيف ذي النسب المرتفعة من $\delta^{12}C$.

يتراوح محتوى الأكسيجين في المياه الجوية المتسربة إلى التراكمات البترولية، بين 2 و 8 جزء بالمليون، يمكن أن يقوم هذا الأكسيجين بأكسدة المواد الهيدروكربونية، ويعتمد ترتيب أكسدة هذه المواد على عوامل مختلفة، ولكن هناك بشكل عام نوع من القانونية في ترتيب عمليات الأكسدة هذه، حيث:

1- تتأكسد الجزيئات الصغيرة(حتىC_{20}) قبل الجزيئات الكبيرة.

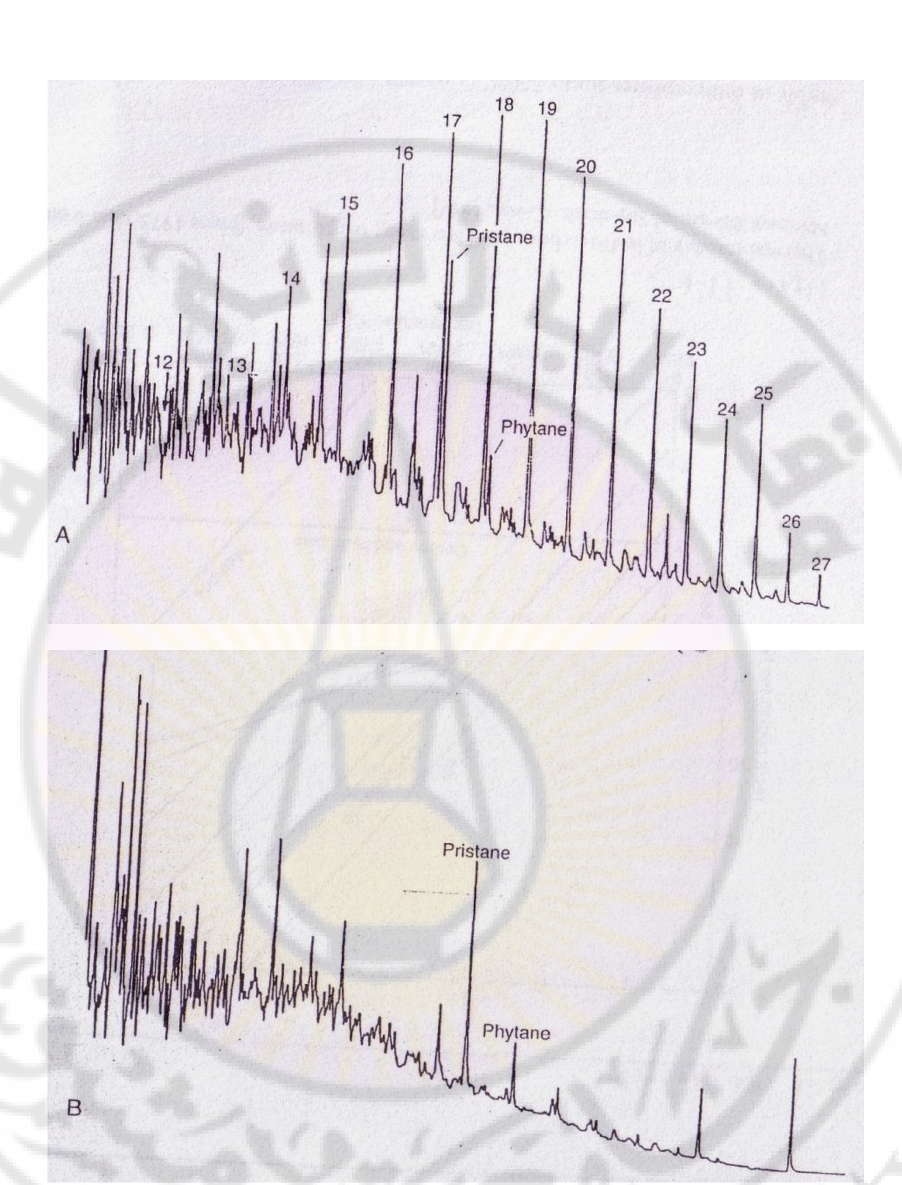
2- عندما يكون للجزيئات نفس الوزن الجزيئي، فإن البارافينات النظامية هي التي تتأكسد أولاً، تليها البارافينات المتشعبة، ثم النفتينات، ثم الأرومات، فالأرومات متعددة الحلقات، لكن النفتينات، والأرومات ذات الحلقات المفردة تتأكسد قبل الايزوبرينويدات، والستيرانات، والتريتربانات.

يوضح (الشكل9–1) مثالاً على أكسدة المواد الهيدروكربونية إلى كيتونات، وحموض، وكحول. كما يوضح(الشكل– 9–2) كيف يظهر الكروماتوغراف الغازي خسارة البارافينات النظاميةC_{12}-C_{27} بسبب تأثير المياه الجوية. نلاحظ من خلال الشكل (9–2–أ) أن هناك إزالة كاملة للبارافينات النظامية حتىC_{12}، وخسارة لها حتىC_{18}(أي أن تفككها الحيوي هنا محدود إلى حدٍ ما)؛بينما نلاحظ في الشكل(9–2–ب) أن النفط قد خسر معظم بارافيناته النظامية، تاركاً بعض الإيزوبرونويدات الأولية كالبريستان، والفيتان.



الشكل(9–1). أكسدة ميكروبيولوجية للمواد الهيدروكربونية تظهر تحول البنتان النظامي إلى كيتون وحمض، وتحول الهكسان الحلقي إلى بنزن وكحول. يظهر الكروماتوغراف الغازي اختفاء بيكات البارافينات النظامية، في البداية منC16-C25، ومن ثم كامل السلسلة، وذلك أثناء التلوث الميكروبي لنفط ساسكاتشيوان(Saskatchewan)الخام في درجة الحرارة 35مْ.

يترافق النفط المفكك حيوياً عادةً مع مياهٍ جوية ذات نسبٍ منخفضة من الأجسام الصلبة المحلولة TDS، بما فيها سولفات الصوديوم، أو البيكربونات.



الشكل(9–2). كروماتوغرام غازي منC12-C27، نلاحظ من خلاله خسارة جزئية للبارفينات النظامية في أ، وخسارة كاملة تقريباً لهذه البارافينات في ب.

يتمثل الاتجاه العام للتغيرات التي تحدث على صفات البترول المفكك حيوياً بما يلي:

2- يتناقص كل من معدل الغاز إلى النفط(GOR)، البارافينات النظامية، محتوى الشموع، نقطة الانصباب، API، الجازولين والكيروسين، الغاز الرطب وخاصة البروبان.

3- يتزايد كل من: المركبات الإسفلتية، محتوى الكبريت والنيتروجين، اللزوجة، محتوى النيكل والفاناديوم.

9-2- السدادات الإسفلتية، والحصر القطرانية(Asphalt Seals and Tar Mats):

يعد كل من الغسل المائي، والتفكك الحيوي، والأكسدة، والتكثيف، والنزع الطبيعي للإسفلت، والفصل الثقلي، آليات يتمكن من خلالها نفط الخزان من تشكيل إغلاق إسفلتي في أماكن التكشف، وحصر قطرانية، وإسفلتية في أماكن التماس بين النفط والماء.

يعد الإغلاق الإسفلتي شديد الأهمية من الناحية البترولية، وذلك لأنه يشكل أغطيةً، وإغلاقات ممتازة لكثيرٍ من الخزانات النفطية، في حقولٍ نفطية عالمية عملاقة، وذلك كما في حقلي Coaling وKern River، وكلاهما في كاليفورنيا، حيث يحتوي الخزان النفطي في الأول على أكثر من 600 مليون برميل من النفط القابل للإنتاج، والثاني على أكثر من 700 مليون برميل من هذا النفط،ومن الأمثلة الأخرى أيضاً حقل Langunillas في فنزويلا، الذي يقدر الاحتياطي النفطي فيه ببلايين البراميل، وهو واقع تحت غطاء ثخين من الإسفلت.

تستطيع المياه الطبقية التي تتحرك على تماس مع التراكمات النفطية أن تزيل بالإذابة المواد الهيدروكربونية الخفيفة حتىC15(وأحياناً أكثر منC15)، وعندما تحدث الأكسدة بأيونات السولفات، أو بالأكسيجين المذاب، فإنه يمكن أن تتشكل في السطح البيني

للمياه- نفط طبقة من الإسفلت، تدعى الحصيرة الإسفلتية، أو القطرانية، وذلك كما في نفط الحقب الثالث في بعض الخزانات النفطية في سخالين(Sakhalin) في روسيا. يمكن أن تصل سماكة هذه الحصيرة في بعض الأحيان إلى 80م، وذلك كما في حقول البرمي الأول في الأورال. ومن الجدير ذكره أنه تبين أن الوزن النوعي للنفط في الخزان يزداد مع الاقتراب من سطح التماس مع الماء، كما توجد هناك علاقة طردية بين كل من الوزن النوعي للنفط، ومحتوى البيكربونات في المياه الطبقية.

يؤدي الفصل الثقلي للنفط إلى تناقص وزنه النوعي اعتباراً من قاعدة الخزان باتجاه قمته، كما يساهم في وجود هذه الظاهرة أيضاً التفكك الناجم عن تلامس المياه مع النفط.

3-9 التفكك الحراري Thermal Alteration:

تتميز الخزانات النفطية على مستوى العالم بميلها العام لنقص قيم وزنها النوعي كلما ازداد نضجها الحراري، كما أن النفوط تتغير عند تعرضها للحرارة المرتفعة باتجاه المتكثفات، الغاز، والبيروبيتومين(على الرغم من وجود بعض الشاذات)، لذلك نجد أن هناك ميلاً عاماً لازدياد نسبة الحقول الغازية إلى النفطية كلما ازداد عمق الخزان، بينما تسيطرالحقول النفطية عادة في الأعماق القليلة،وهذا ما تؤكده الدراسات الإحصائية، التي تبين أن الخزانات النفطية لا تشكل أكثر من $\frac{1}{4}$ مجموع الخزانات الهيدروكربونية الواقعة في المجال العمقي 3660- 4267، كما أن نسبة هذه الخزانات النفطية تصبح ضئيلة جداً في الأعماق التي تزيد عن 6096م.

تعدالبارافينات أكثر المواد الهيدروكربونية ثباتاً في درجات الحرارة المنخفضة، بينما تكون الأرومات شديدة الثبات في درجات الحرارة المرتفعة جداً(>1200مْ)، كما يزداد ثبات

البارافينات مع انخفاض عدد ذرات الكربون في الجزيء، وتمثل استقرارية النفتينات حالة متوسطة بين كل من استقرارية البارافينات، والأرومات.

يحتاج التفكك الحراري للنفط، الذي يؤدي إلى تشكل جزيئات بارافينية أصغر، وأخرى أكبر من الجزيئات البارافينية الأولية، إلى مصدر للهيدروجين، الذي لا يوجد إلا نسبة ضئيلة منه في معظم الخزانات، لكن وجود التفاعلات المحفزة ترموديناميكياً، كتكثيف الأرومات، يمكن أن يؤمن مصدراً هاماً للهيدروجين.

يمثل التفاعلان التاليان صورة مبسطة عن التفاعلات الشاملة، التي تؤدي إلى تشكل كل من الغاز، والبيروبيتومين:

1-في الصخور المولدة:

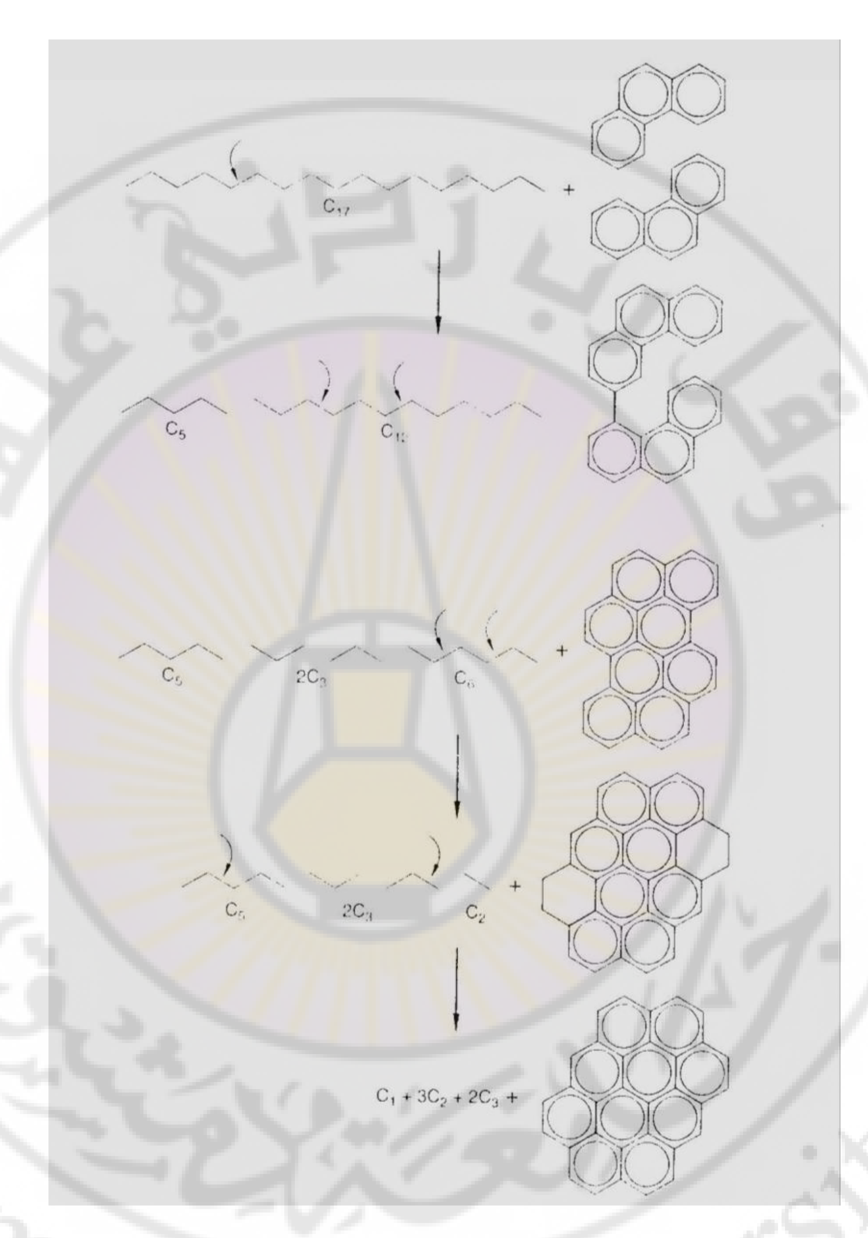
$$C_2H_2 \text{ (Kerogen)} \longrightarrow CH_4 \text{ (Gas)} + C_4H \text{ (Pyrobitumen)}$$

2-في الصخور المولدة، وفي نفط الخزان:

$$C_5H_9 \text{ (Oil)} \longrightarrow 2CH_4 \text{ (Gas)} + C_3H \text{ (Pyrobitumen)}$$

ينتهي ما يقارب من $\frac{1}{5}$ الكربون، الموجود في الكيروجين،والمولد للغاز إلى ميتان، بينما تدخل النسبة المتبقية في البيروبيتومين، كما ينتهي ما يقارب $\frac{2}{5}$ الكربون، الداخل في تركيب النفط إلى ميتان.

يظهر النضج الحراري للنفط أيضاً من خلال ازدياد قيم API° مع ازدياد العمق في التتابعات الرأسية للخزانات النفطية، حيث تزداد قيم API° بمعدل درجة واحدة كل زيادة 61- 122م في عمق الطمر، ويعود الاختلاف في معدل الزيادات بشكلٍ رئيس إلى اختلاف التدرجات الجيوحرارية، وبدرجةٍ أقل إلى اختلاف العمر الجيولوجي.



الشكل(9–3). تشكل المواد الهيدروكربونية الغازية، و البيروبيتومين، أو الغرافيت المتبقي أثناء التفكك الحراري للبترول في الخزان.

يوضح (الشكل- 9-3) تفاعلات الهيدروجين غير المتكافئة للجزيئات النفطية أثناء التفكك الحراري، اعتباراً من الفينانترين حتى تشكل الغرافيت، التي تساهم في تشكل كل من المواد الهيدروكربونية الغازية والبيروبيتومين.

9-4-تغيرات الطور في النفط والغاز المرافق Phase Change in Oil and Associated Gas:

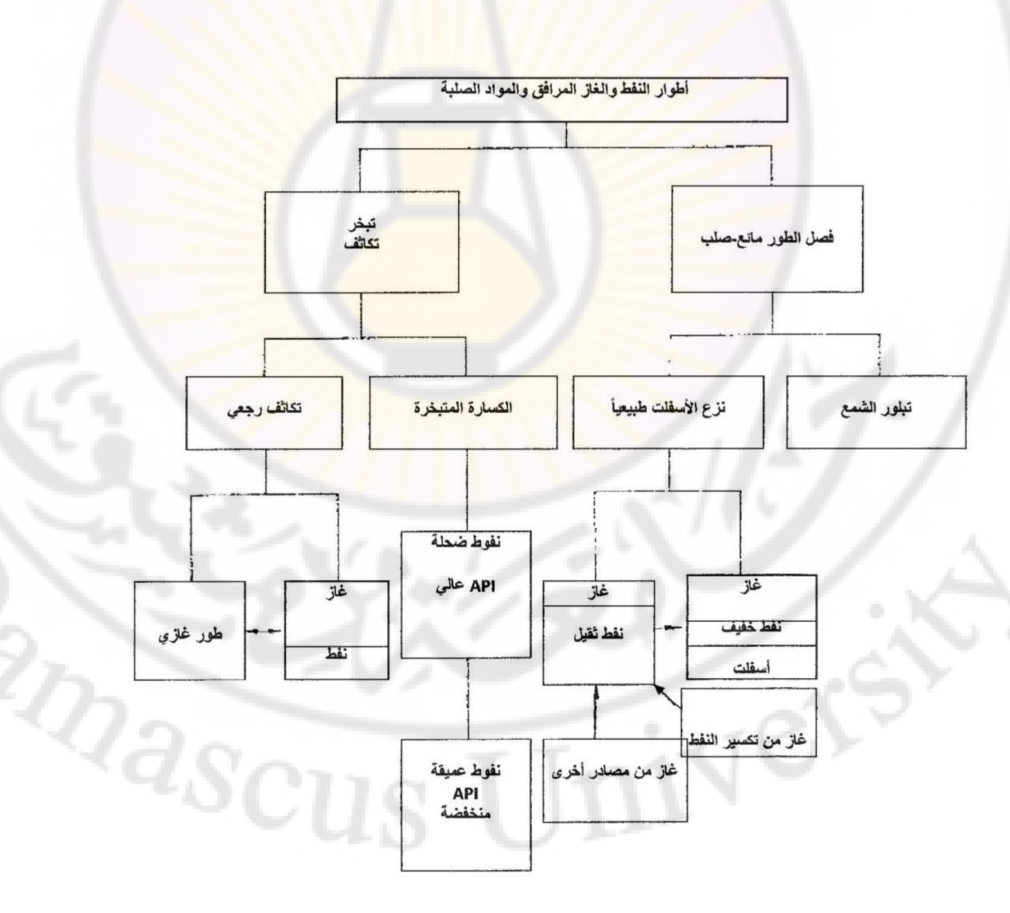
يؤدي رشح النفط من الصخر الرملي الخازن إلى ثقب البئر إلى انخفاض في الضغط، وذلك على الرغم من ثبات الحرارة. وتعبر نقطة الفقاعة(Bubble point) عن درجة الضغط التي يبدأ عندها الغاز بالتحرر من المحلول.

ينفصل المزيج النفطي- الغازي عندما يصل إلى السطح، إلى طورين مستقلين، نفطي، وغازي.يمكنللغاز المتحرر من هذا المزيج أن يحتوي على بعض المواد الهيدروكربونية الأثقل من الغازات الهيدروكربونية، التي هي سائلة في الحالة الطبيعية، وبالتالي فإن نقصاً سيحدث في حجم النفط الآتي من الخزان؛ يطلق على هذا النقص عامل حجم الطبقة FVF(Formation Volume Factor).

يبين (الشكل- 9-4) الخطوط العريضة لتغيرات الطور المختلفة التي يمكن أن تحدث في الخزانات الهيدروكربونية.

يمكن أن يزال الإسفلت من الخزانات عن طريق المواد الهيدروكربونية الخفيفة($C_1 - C_6$)، المتولدة أثناء النضج الحراري، أو التي دخلت الخزان النفطي من مصادر أخرى، حيث تنحل هذه المواد الهيدروكربونية الخفيفة في نفط الخزان، مما يؤدي إلى تمدده، وترسيب الأسفلتينات، وبالتالي وجود نفط ذي قيم API° مرتفعة إلى جانب الإسفلت.

تشير الدراسات إلى أن كثيراً من الحصر الإسفلتية الواقعة في منطقة التلامس النفطية-الغازية في كثير من التراكمات النفطية، كما في حقل Oseberg في الجزء النرويجي من بحر الشمال، لم تتشكل عن طريق التفكك الحيوي، وذلك بدليل أن الإسفلت يحتوي على+C15 من البارافينات المشابهة لتلك الموجودة في النفط، ولكن الاختلاف الرئيس يتمثل في أن ذلك الإسفلت يحتوي على ما يقارب 50% وزناً من الأسفلتينات، بينما لا يزيد محتوى الإسفلت في النفط الذي يعلوه عن 5%. من الجدير ذكره أن الحصر الإسفلتية أكثر شيوعاً في الخزانات الرملية، منها في الخزانات الكلسية.



الشكل(9-4). تغيرات الطور المختلفة التي يمكن أن تحصل في الخزان.

بين روجرز(Rogers,1974)، بناءً على دراسته للخزانات الهيدروكربونية في حوض غرب كندا، أنه يمكن أن يكون للبيتومين في الخزانات مصدران، هما:

1-التفكك الحراري للنفط إلى غاز جاف، وبيتومين صلب، حيث تؤدي هذه العملية إلى تغير قيم$\delta^{13}C$، من ‰30.5- في النفط، إلى ‰28.5- في البيتومين، وذلك لأن التكسير الحراري يؤدي إلى تشكيل ميتان ذي قيم$\delta^{13}C$ أكثر سلبية من المنتجات الأولية.

2-إزالة الإسفلت من النفط الثقيل، بعد انحلاله بكميات كبيرة من الغاز الرطب، حيث لا تؤثر هذه العملية على قيم$\delta^{13}C$ في النفط، والبيروبيتومين.

تبدأ المواد الهيدروكربونية الصلبةبالانفصال عن المحلول مع تبرد النفط، وتسمى درجة الحرارة التي يبدأ عندها هذا الانفصال بنقطة الغيمة(Cloud point)، وإذا ما هاجر النفط، ذو نسبة الشموع المرتفعة في الخزان، إلى أماكن ذات درجات حرارة أخفض من هذه النقطة، فإن الشموع البارافينية ستبدأ بالتبلور جزئياً ، ويتصلب النفط في نقطة الانصباب(Pour point).

الفصل العاشر

البرنامج الجيوكيميائي للاستكشاف البترولي

10–1– مقدمة

يستخدم في مختلف تقنيات التحاليل الجيوكيميائية بهدف الاستكشاف البترولي مقاربات متعددة للاجابة عن التساؤل فيما إذا كان المقطع الصخري أو التشكيلة الصخرية موضوع الاهتمام قد قامت بتوليد كميات كافية من المواد البترولية لتشكل تراكمات اقتصادية، وإذا كان الأمر كذلك فأين هي الأماكن الواعدة. إن بعض التقنيات متشابهة لدرجة أنه ليس من الضروري استخدامها جميعها في الاستكشاف في الأماكن الوحشية(wilecat)وفي نفس الوقت فإن من الخطورة الاعتماد على طريقة واحدة، وذلك لأنه من الناحية الجيوكيميائية إن أية مقاربة هي عرضة للحالات الشاذة. وفي الحقيقة فإن تقنيات الاستكشاف تحت السطحية تصبح ذات قيمة أكبر عندما يتم وصف الحالة الجيولوجية بشكل دقيق ومن ثم اجابة الجيوكيميائي على الأسئلة الاستكشافية المطروحة من خلال اختيار أفضل التحاليل.

إن المقاربات الجيوكيميائية النموذجية هي تلك التي تستخدم أقل التقنيات تكلفة وأكثرها سرعة لمعرفة الإمكانية الهيدروكربونية للعينات المتوفرة. وعندما يتم ربط المعطيات المتحصل عليها مع بقية المعطيات المتوفرة من السجلات والقياسات فإنه يتم اختيار مجالات محددة لإجراء تحاليل جيوكيميائية تفصيلية أكثر.

10–2– الاستكشاف(أو الاستطلاع) السطحي:

تتميز بعض الأماكن بوجود المواد الهيدروكربونية في كل من الرسوبيات السطحية وصخور تحت السطح، حيث تكون التسربات الهيدروكربونية شائعة، كما تصادف

الشواهد النفطية والغازية أثناء الحفر في مستويات مختلفة، كما تلاحظ الشواهد الغازية في طين الحفر، وعلى العكس من ذلك تماماً في أماكن أخرى، حيث تكون الرسوبيات خالية من أية شواهد هيدروكربونية، لا وجود للتسربات، ولا تظهر مجسات الطين أي شيء.إن فهم أية أماكن تتميز بوجود الشواهد الهيدروكربونية، وأية أماكن تخلو منها يمكن أن يتبع بتخريط(رسم خرائط) سطحي وتحت سطحي لهذه الشواهد، واستخدام الجيوكيمياء للتنبؤ بمصادرها.

يعد وجود الشاذات الإيجابية في التدرجات الحرارية أحد العوامل التي يمكن أن تشير إلى وجود حقول نفطية وغازية عملاقة. ومن جهةٍ أخرى فقد بينت بعض الدراسات كتلك التي أجراها كليم(Klemme, 1975)، أن إنتاج المواد الهيدروكربونية في وحد الحجم من الصخر هي أكثر في الأحواض التي تتميز بجريان حراري مرتفع من تلك التي تتميز بجريان حراري منخفض.

يمكن الاستفادة من استخدام تكامل قياسات الجريان الحراري(Heat flow) مع المعطيات الجيوفيزيائية للحصول على تنبؤ أولي بالتدرج الجيوحراري. ويحسب الجريان الحراري من خلال العلاقة: $Q = \lambda \partial T/\partial Z$

حيث: Q= الجريان الحراري(cal/cm^2sec)

λ= الموصلية الحرارية($cal/cm\,sec\,°C$)

$\partial T/\partial Z$= التدرج الحراري($°C/cm$)

على الرغم من أن الجريان الحراري يختلف من منطقة إلى أخرى، لكنه بشكلٍ أساسي ثابت في موقع محدد، وذلك بشرط عدم وجود تأثيرات جانبية محلية، كوجود قبة ملحية قريبة. وبما أن الجريان الحراري ثابت في موقع معين فإن التناقص في الموصلية الحرارية في

المقطع الرسوبي سيؤدي إلى زيادة في التدرج الحراري، والعكس صحيح. إن التنبؤ بالموصلية الحرارية في مكان محدد وتكامله مع المعطيات حول الجريان الحراري يمكن أن يساعد في التنبؤ التقريبي بالتدرج الجيوحراري قبل عمليات الحفر، وهو ما نحن بحاجة إليه للتنبؤ بالعمق المحتمل لتولد البترول.

تعد تكشفات صخور الشيل والكربونات من عمر ما قبل الثلاثي التي يمكن أن تؤدي دور الصخور المولدة ملائمة للعديد من التحاليل الجيوكيميائية، وذلك بشرط أخذ العينات تحت الطبقات المعرضة للتجوية. إن عمق التجوية يختلف من مكانٍ إلى آخر، ولكنه يتراوح في معظم الصخور الأم بين 0.15 و 1.5م.

يعد تغير اللون أفضل دليل مرئي على شدة التجوية، وكلما كان تغير اللون أشد كلما كانت التجوية أشد. وبشكلٍ عام فإن نسبة الكربون العضوي والمستخلصات الهيدروكربونية تكون أقل في الجزء المجوى من الصخور، ويعود ذلك بشكلٍ رئيس إلى التفكك الحيوي، والانحلال. كما أن الكيروجين غالباً ما يكون أغنى بالأكسجين، ويكون هناك نقص بالبيريت بالمقارنة مع المقطع غير المجوى.

10-3- القياسات الهيدروكربونية في طين الحفر(Hydrocarbon mud logging)

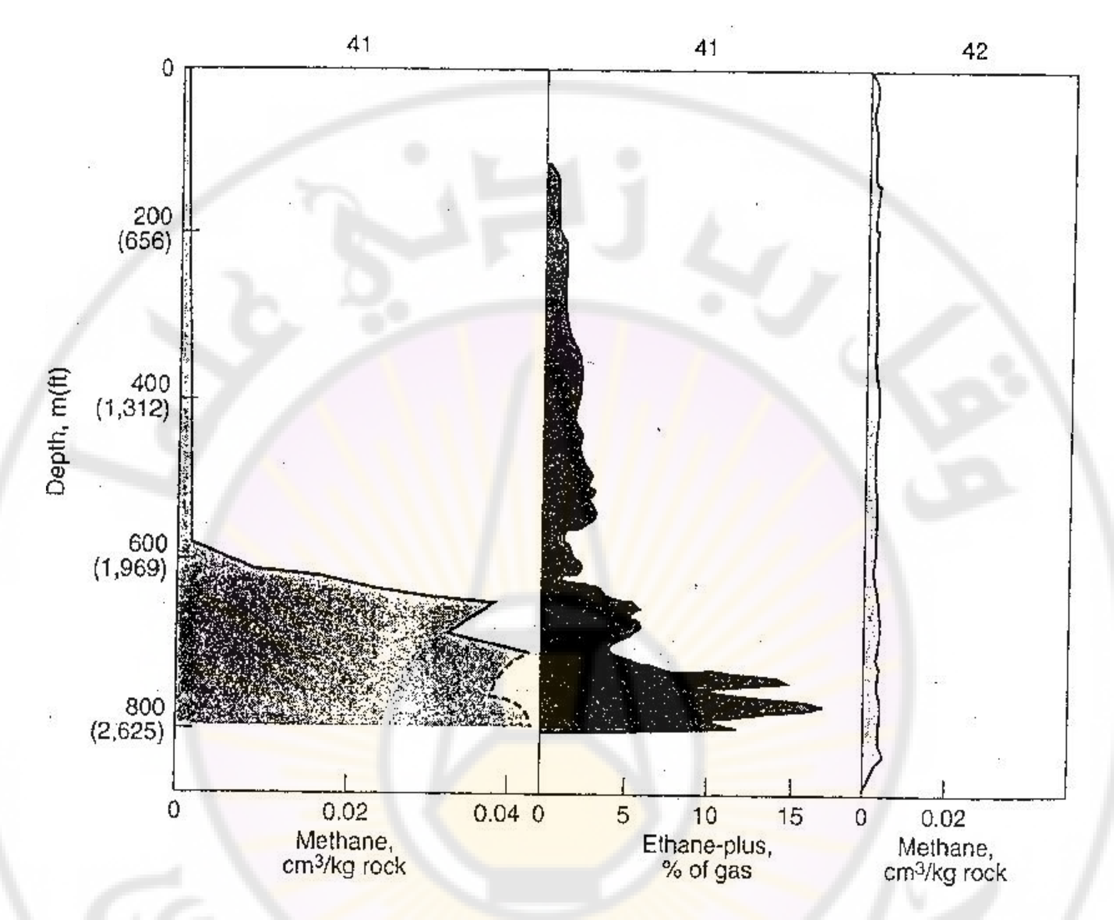
استخدمت القياسات الهيدروكربونية من قبل الشركات البترولية للكشف التجاري عن الطبقات المنتجة أثناء الحفر الدوراني لأول مرة في عام 1939. ما أن يقوم رأس الحفر بتكسير الخور إلى قطع صغير أو فتات حتى يتحرر الغاز الموجود إلى تيار طين الحفر، وما أن يتم خروج الطين من فتحة البئر حتى يتم أخذ عينة إلى فاصل الطين عن الغاز(Mud-gas separater)، الذي هو ببساطة عبارة عن علبة اسطوانية تحتوي على صفائح لفصل الطين، أو عن وحدة تحريض لضرب الطين وتحرير الغاز منه. يتم بعد

ذلك تحليل المزيج الغازي في الكروماتوغراف الغازي، وحساب محتواه من الغازات الهيدروكربونية، و C^{I5}. تقوم بعض الأنظمة بتحليل نسب الميتان، والإيثان+(الايتان والغازات الهيدروكربونية ذات العدد الهيدروكربوني الأعلى)، بينما يمكن استخدام بعض الكواشف الأخرى لقياس نسب الغازات غير الهيدروكربونية على سبيل المثال H_2S.

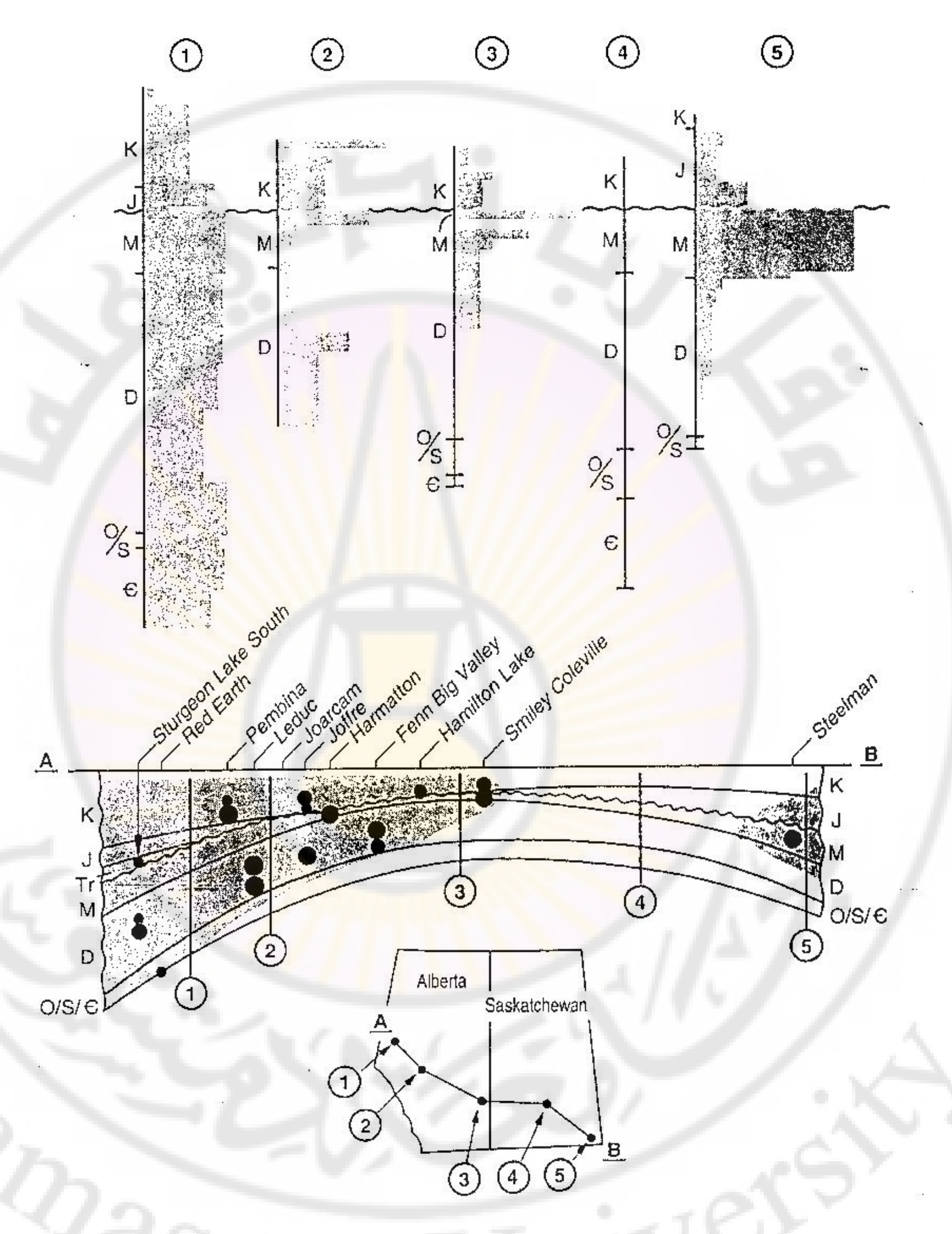
لقد صممت هذه التقنية بشكل خاص لاختبار الصخور الخازنة للمواد البترولية أثناء عمليات الحفر، لذلك يتم استخدامها خاصة عندما يتم اختراق طبقات العطاء المؤملة، ولكن معظم الشركات تستخدمها في الأماكن الوحشية(Wildcat) خلال المقطع الصخري البئري بشكل مستمر. من جهة أخرى تقوم بعض الشركات كما في دول الاتحاد السوفييتي السابق باستخدام سجلات طين الحفر المستمرة وعينات الأكوار من أجل الكشف عن الخزانات، وعن الصخور المولدة، حيث يتم تحرير الغازات المدمصة في الأكوار عن طريق تسخينها إلى درجة حرارة 70C°، وتمثل السجلات الغازية المتحصل عليها اتحاد المعطيات من تحاليل الطين والأكوار. وهو ما يمكن الجيوكيميائيين من التنبؤ ودراسة ليس فقط الصخور الخازنة وإنما أيضا الصخور المولدة خلال كامل المقطع الصخري الرسوبي.

غالباً ما تحتوي الصخور الرسوبية الواقعة مباشرةً فوق طبقات الخزان الغازي أو النفطي على كميات أكبر من الغاز منها في بقية مقطع البئر، أو في الآبار الجافة. يبين على سبيل المثال الشكل(10- 1) سجلات الغاز لبئرين(البئرين: 41، و42) حفرا في منطقة كوم-داغ(Kum-Dag) في روسيا. صادف البئر 41 تراكم بترولي تجاري على عمق حوالي 780م، بينما كان البئر 42 الذي يبعد حوالي 1200م عن البئر 41 بئراً جافاً، وقد بينت القياسات وجود تركيز مرتفع من الغازات خلال مقطع البئر 41 ولكن أكبر تزايد كان في الأعماق التي تزيد عن 580م والواقعة فوق مستوى التراكم، بينما لم يلاحظ إلا آثار من الميتان في مقطع البئر 42.

يمكنأن يصار بعد أن تتم دراسة المحتوى الهيدروكربوني في طين الحفر إلى رسم مقاطع المضاهاة بين الآبار ، أو حتى بين الأمكنة المدروسة. على سبيل المثال يبين الشكل(2-10) مضاهاة بين خمسة مواقع تمثل خلاصة نتائج تحاليل مئات العينات للغازات في طين الحفر في حوض غرب كندا، حيث نلاحظ غنى الموقعين الأول والثاني اعتباراً من اليسار بالميتان والإيتان+ على امتداد المقطع الرأسي، حيث هاتان المنطقتان تحتويان على حقول نفطية وغازية، وفي الموقع الثالث لوحظ وجود الغاز في المجالات التي عثر فيها على النفط، بينما لا يوجد في الموقع الرابع شواهد غازية، حيث أن المنطقة التي يمثلها هذا الموقع تخلو من المكامن البترولية، بينما من جديد يلاحظ ازدياد حاد في نسب الغاز الرطب في طين الحفر في صخور الميسيسبي في الموقع الخامس، حيث توجد تراكمات نفطية.



الشكل(**10–1**). سجلات الغاز في طين الحفر في البئرين **41** و**42**في منطقة **Kum-Dag** في روسيا(**Yasenev,1962**)



الشكل(**10–2**). مضاهاة بين نتائج تحليل الغازات في طين الحفر(في الأعلى) ومكامن النفط الرئيسة(في الأسفل) في حوض غرب كندا.

من الجدير ذكره أن القياسات الهيدروكربونية في طين الحفر أو القيام ببعض التحاليل الجيوكيميائية الأخرى في الفتات بشكلٍ مستمر يعد مهماً حتى في المناطق البترولية المدروسة والمتطورة، وكثيراً ما يؤدي التركيز فقط على التشكيلة المنتجة في في فقدان مجالات ذات طاقة إنتاجية؛ فعلى سبيل المثال بينما كانت شركة Humble oil and refinfng تقوم بحفر أول بئر استكشافي في منطقة ديفيس(Davis) لاختبار بنية ضخمة في حوض البرمي في غرب تكساس لم يتم إجراء أية قياسات في طين الحفر في البئر حتى العمق حوالي 2134م حيث تشكيلة إلينبورغر(Ellenburger) الكلسية من عمر الأوردفيشي، التي كانت تعد في ذلك الحين المجال المنتج الرئيس في الحوض؛ وبينما كان الحفر يخترق صخور كلسية من عمر النسيلفانيان على عمق حوالي 1220م لاحظ أحد العاملين وجود بعض النفط في الفتات الطيني، وعندما تم اختبار صخور إلينبورغر الكلسية وتبين أنها جافة، أراد الجيولوجي المسؤول عن الحفر اختبار صخور البنسلفاني الكلسية، لكنه لم يسمح له بذلك بحجة أنه لا توجد أية معطيات سابقة تشير إلى أن هذه الصخور يمكن أن تكون منتجة في الحوض، وبالتالي فقد تم اغلاق وهجرة البئر. ثم جاءت شركة بترولية أخرى في زمن لاحق(Standard of Texas) لتكتشف وجود احتياطي هائل في الصخور الشعابية من عمر البنسلفاني في تلك المنطقة قدر بحوالي 2.8×10^9 بليون برميل من النفط حيث تم اكتشاف ثاني أكبر حقل نفطي في تكساس.

4-10- السجلات الجيوكيميائية

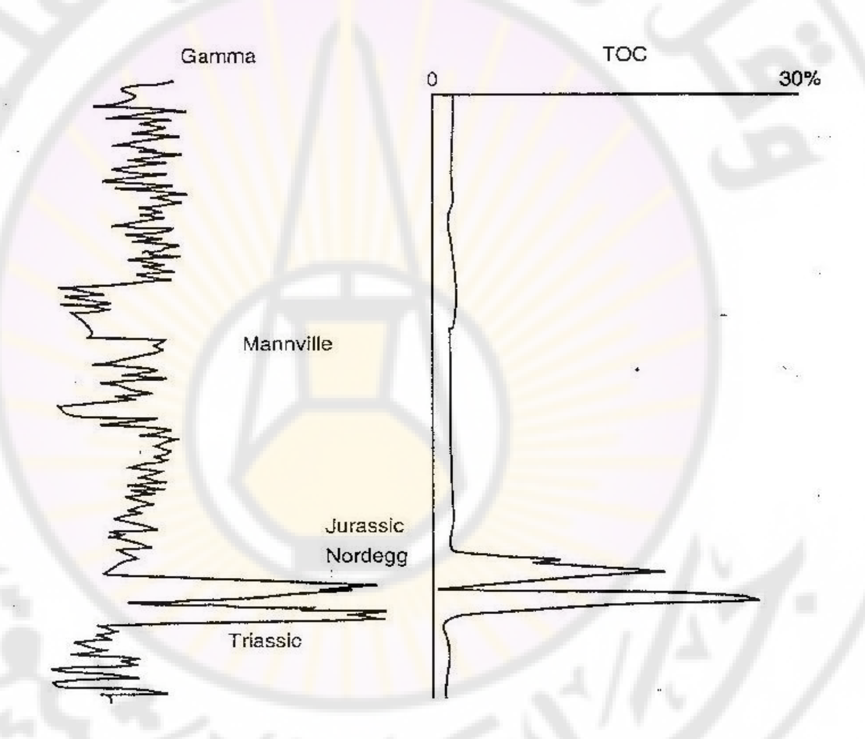
تتميز الصخور المولدة في المناطق البترولية بمقاومية كهربائية عالية، قياسات أشعة غاما مرتفعة، زمن عبور منخفض في السجلات الصوتية.

تتميز التسجيلات الكهربائية بأنه يمكن من خلالها الحصول على معطيات من كمٍ من النقاط على امتداد البئر أكبر بكثير من تلك التي يمكن الحصول عليها من التحاليل الجيوكيميائية أو البتروفيزيائية العادية، كما أنها يمكن أن تبين بشكلٍ مستمر تغيرات السحن العضوية على امتداد مقطع البئر. يمكن لهذه القياسات أن تشير في الأحواض التي ما زالت الدراسات فيها أولية إلى المجالات الستراتيغرافية التي يمكن أن تحتوي على الصخور المولدة، بينما يمكن أن تساهم في الأحواض التي وصلت إلى مراحل استكشافية أكثر تقدماً في تحديد المجالات العمقية، وامتدادات الوحدات الصخرية المولدة. ومن النواحي السلبية فإن المجسات الكهربائية تقدم فقط قياسات غير مباشرة لخواص الصخور المولدة، كما أنها معرضة لمشاكل صعوبات عمليات الحفر، لذلك فإن التفسير يجب أن يتم عن طريق خبير ماهر في تحليل تسجيلات هذه المجسات. إن أكثر المجسات استخداماً هي مجسات أشعة غاما، المقاومية، زمن عبور الأمواج الصوتية، والكثافة.

10-4-1- سجلات أشعة غاما

تأتي استجابة مجسات أشعة غاما من أكثر ثلاثة عناصر مشعة متواجدة في الصخور، وهي البوتاسيوم40، اليورانيوم، والثوريوم، مع العلم بأن الاشعاعية الرئيسة التي تظهر في القياسات تأتي بشكل رئيس من البوتاسيوم4o، لكن المادة العضوية تميل عندما تتوضع في بيئة بحرية لتركيز اليورانيوم من ماء البحر ومن سوائل المسامات. يقدر وسطي اليورانيوم في صخور الشيل الرمادية بحوالي 4ppm، وفي صخور الشيل السوداء بحوالي 20ppm، أما في صخور الشيل الساخنة(Hot shale) فيمكن أن تصل إلى ما يقارب 3000ppm، مع العلم بأن مصطلح الشيل الساخن(أو الحار) يعبر عن صخور شيل سوداء توضعت في بيئات غير مؤكسجة،و تحتوي على نسب مرتفعة من الكربون العضوي، وتتميز بقراءات أشعة غاما مرتفعة.

تسجل قياسات أشعة غاما في وحدة ال APIويمكن الاستدلال من خلالها على الصخور التي تحتوي على نسب مرتفعة من الكربون العضوي. يبين الشكل(10-3) على سبيل المثال مقارنة بين تغيرات قيم قياسات أشعة غاما ومحتوى الكربون العضوي في المقطع الصخري، حيث نجد أن تشكيلة نوردج الجوراسية والتي تعد صخور مولدة ممتازة في حوض غرب كندا، حيث يمكن أن تصل نسبة الكربون العضوي فيها إلى 27%.



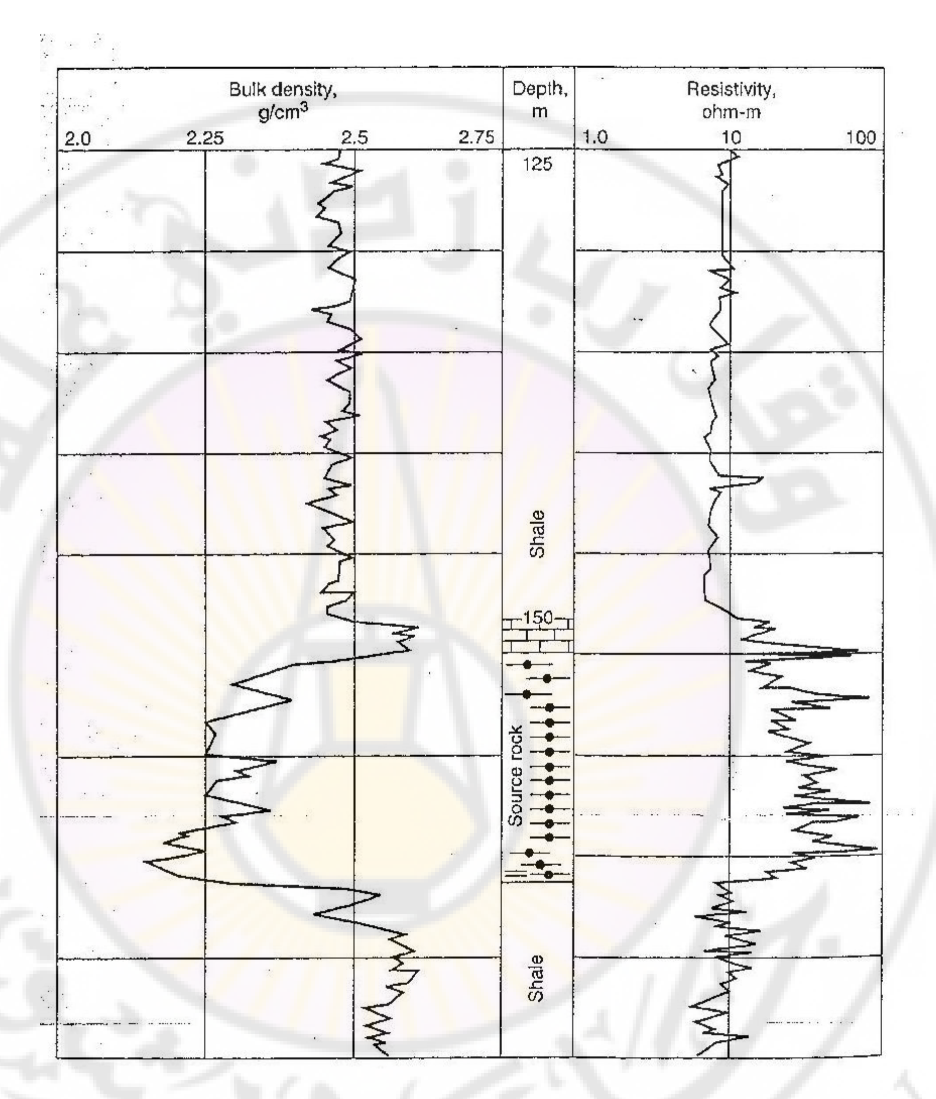
الشكل(10-3). مقارنة بين نسب الكربون العضوي وقياسات أشعة غاما في صخور الشيل في تشكيلة نوردج الجوراسية والتشكيلات المجاورة(Creaney and Allan,1990)

10-4-2- المقاومية الكهربائية، والكثافة:

تزداد المقاومية الكهربائية مع ازدياد نسب المادة العضوية في الصخر، ومع ازدياد نسب النفط في مسامات الصخر، على سبيل المثال تزيد قيم المقاومية الكهربائية في صخور

الشيل في تشكيلة باكن(Bakken shale) عن 100 أوم ــ متر في المجال الناضج، الذي يتم فيه توليد نسب عالية من النفط، بالمقارنة مع أقل من 10 أوم_متر في المجالات غير الناضجة(انظر الشكل 6-7).

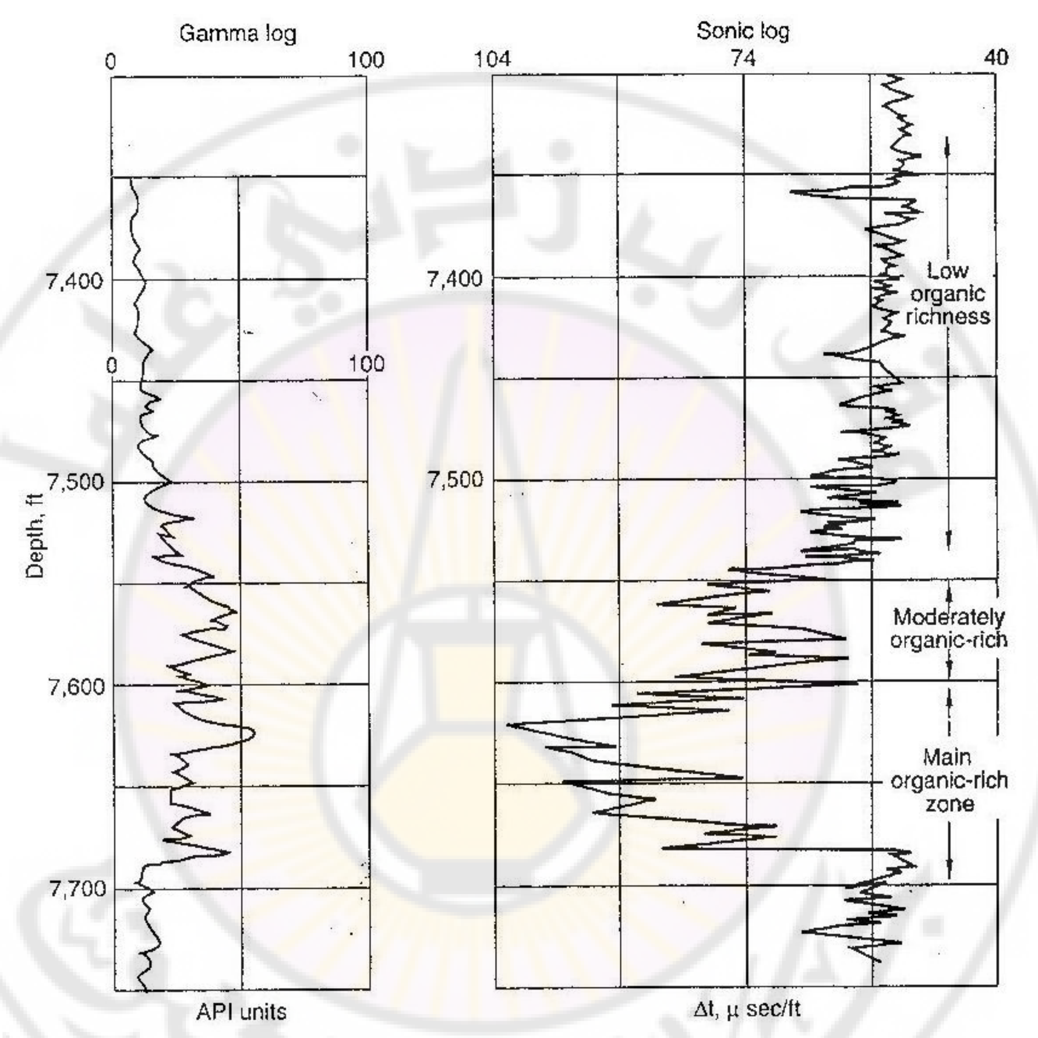
عندما يكون سبب المقاومية المرتفعة هو وجود المادة العضوية فإن قيم الكثافة تكون منخفضة، وهذا ما نراه واضحاً من خلال الشكل(10-4)في صخور تشكيلة SchieferPosidonien المولدة في جنوب ألمانيا، حيث تصل أكبر قيم الكربون العضوي إلى 20% بالمقارنة مع 0.5% في صخور الشيل التي تعلو التشكيلة.



الشكل(10–4). قياسات الكثافة والمقاومية في تشكيلة Posidonien Schiefer في جنوب ألمانيا(Meyer and Nederlof, 1984)

10–4–3– القياسات الصوتية

تتميز صخور الشيل الغنية بالمادة العضوية بسرعات صوتية منخفضة، وتتراوح أزمنة العبور بين حوالي 60 حتى ما يقارب 100µ sec/f في أغنى المجالات بالمادة العضوية



الشكل(10–5). انعكاس تغيرات نسب المادة العضوية على قيم أزمنة العبور، وقياسات أشعة غاما في صخور الكالوفيان–أكسفورديان المولدة في السعودية(.Ayers etr al 1982)

يتم في معظم تقييمات الصخور المولدة استخدام عدة أنواع من القياسات، ومعايرتها مع المعطيات الجيوكيميائية، وذلك لتقدير نسب الكربون العضوي، ومستوى نضج الصخور المولدة.

على الرغم من أن القياسات الكهربائية تعد أداة إضافية مفيدة في الدراسات الجيوكيميائية، إلا انه يجب استخدامها بشيء من الحذر لاسباب عديدة. فمعايرة هذه القياسات مع المعطيات الجيوكيميائية يمكن أن يكون ضعيفاً، وذلك للأسباب التالية:

1- يمكن للبيريت وبعض الفلزات الأخرى إلى قراءات عالية بشكلٍ شاذ في الكثافة.

2- تبدي التشكيلات الصخرية المفككة والطرية تبايناً أقل بين الطبقات الغنية بالمادة العضوية والفقيرة بها، وتكون المعالقة ضعيفة بين قياسات المقاومية والصوتية.

3- تبدي الصخور الكثيفة وذات المسامية المنخفضة كبعض الصخور الكلسية دولوميتية قيم مقاومية مرتفعة بشكل شاذ، وذلك لافتقارهاللموائع الموصلة كهربائياً.

4- تسبب الاندساسات تغيرات في شدة أشعة غاما.

على الرغم من أن نتائج قياسات المجسات الكهربائيةتطبق غالباً في الصخور التي تزيد نسب الكربون العضوي فيها عن 1.5%، فإنه إذا تم أخذ المحاذير السابقة بعين الاعتبار، فإنه من الممكن الاستفادة من القياسات الكهربائية ومعايرتها مع المعطيات الجيوكيميائية وذلك لزيادة عدد نقاط الدراسة بشكلٍ كبير، لتقييم الصخور المولدة في أحواض الترسيب.

10-5-القياسات الجيوكيميائية

يعد السجل الجيوكيميائي أفضل الأدوات على الإطلاق لفهم جيوكيمياء البترول الإقليمية. تعد المعطيات التالية أهم المعطيات الجيوكيميائية التي يمكن أن تدون في هذا السجل:

-كمية الكربون العضوي الكلية(TOC).

-معامل الهيدروجين(HI).

-معامل الأكسيجين(OI).

-المواد الهيدروكربونية الحرة المتواجدة في الصخر(S1).

-الطاقة التوليدية للصخر(S2).

-الغاز مقابل النفط(S2/S3).

-معامل الإنتاجية(PI).

-نوع الكيروجين(I, II, III, IV).

-الفلورة.

-درجة الحرارة العظمى(Tmax).

-الطاقة الانعكاسية للفترينيت.

تدون المعطيات السابقة مقابل العمق، العمر، اسم التشكيلة، الليتولوجيا، وحرارة الصخر.

يدون أحياناً إضافة إلى المعطيات السابقة كل من قياسات الغاز في طين الحفر، تحاليل الغاز في الفتات الصخري، وذلك بهدف تقويم المواد الهيدروكربونية المتولدة، أو المهاجرة من الصخور.

يمثل الشكل(6-10) سجل جيوكيميائي نموذجي، يرتكز على نتائج التكسير الحراري في جهاز التكسير الصخري(Rock-Eval)، TOC، انعكاسية الفترينيت. حيث يتبين من هذا السجل ما يلي:

-يتميز المجال A بمادة عضوية مؤكسدة، وهو ما يمكن الاستدلال عليه من خلال المحتوى المنخفض من TOC، وقيم OI المرتفعة، الذي يعد نموذجياً للصخور الكربوناتية التي تطلق كميات وافرة من CO_2 غير العضوي.

-يدل المجال B على صخور ذات طاقة توليدية كامنة ويستدل على ذلك من خلال قيم TOC، و HI المرتفعة، ولكن قيم R%، و Tmax، تشير إلى انها لم تصل إلى مرحلة النضج بعد.

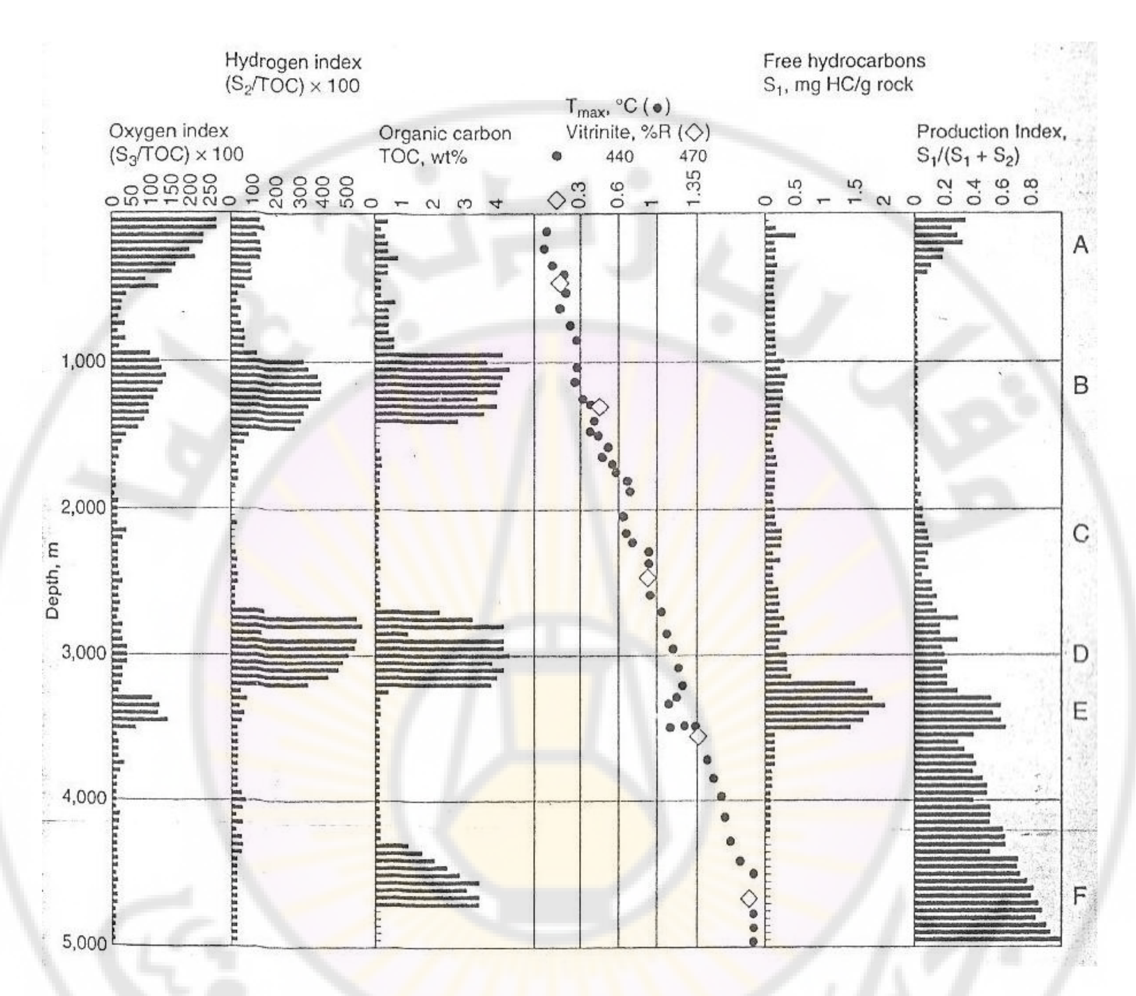
-المجال C يدل على صخور غير مولدة، حيث قيم TOC منخفضة جداً.

-يمثل النطاق D صخور مولدة ناضجة، ويبدو أنها كانت تطرد البترول إلى المجال الطبقي الواقع تحتها(E).

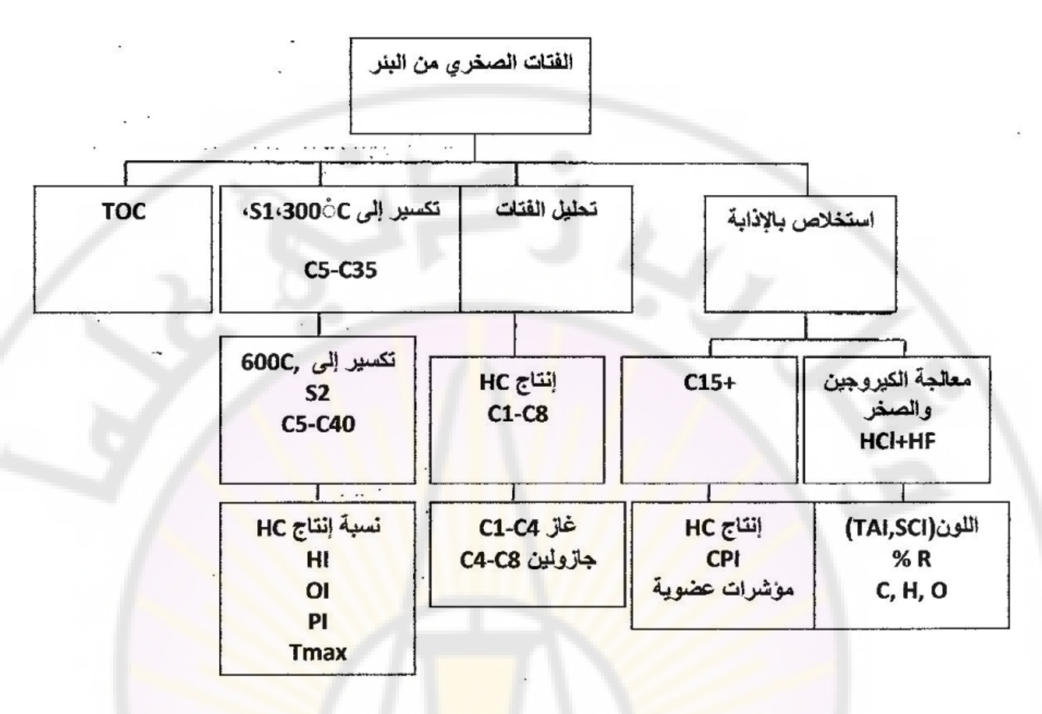
-يمثل النطاق E صخور خازنة تحتوي على بترول مهاجر، حيث قيم TOC المنخفضة، التي هي مشابهة لقيمها النموذجية في الصخور الرملية، وقيمs1 المرتفعة، التي تشير إلى اشباع نفطي مما يؤكد هجرة النفط المتوافرفي هذه الصخور.

-تدل قيم TOC المرتفعة والمترافقة مع قيم HI منخفضة جداً في المجال Fإما على صخور مولدة تجاوزت مرحلة النضج(وهو الأرجح) أو على صخور لم تتوفر فيها الطاقة التوليدية أبداً(بسبب نوع المادة العضوية مثلاً)..

يبين المخطط في الشكل (7-10) تحاليل الفتات الصخري والأكوار، حيث تمثل الجهة اليسرى من المخطط تحاليل سريعة، بينما يمثل يمين المخطط تحاليل أكثر تفصيلاً.



الشكل(**10–6**). سجل جيوكيميائي نموذجي اعتماداً على معطيات التكسير الحراري، **TOC**، انعكاسية الفترينيت.



الشكل(10–7). مخطط توضيحي لمختلف التحاليل الجيوكيميائية للعينات البئرية

10–6– مشاكل ومخاطر

10–6–1 الكربون العضوي:

يجري تحليل الكربون العضوي عادة كل حوالي 18م، مع الاسثناءات عند التغيرات الطبقية الهامة، يمكن تنفيذ هذا التحليل عن طريق جهاز التكسير الحراري (Rock Eval)، المزود بوحدة الكربون، أو عن طريق التحليل المخبري(Leco Carbon Analyzer). لكن قيم TOC الناتجة من التحليل الأخير (Leco Carbon Analyzer) تكون عادة أعلى من تلك التي يسجلها التكسير الحراري، وخاصةً عندما تكون قيم R% > 1%، وذلك لأن المادة العضوية تتعرض لحرارة احتراق أكبر من تلك التي تتعرض لها في جهاز التكسير الحراري؛ لكنه يعتقد أن كميات الكربون الزائدة غير قادرة على توليد النفط، ولا يوجد تأكيد إذا كان يمكنها توليد الغاز، وفي

الواقع العملي إذا توافر جهاز التكسير الحراري المزود بوحدة تحليل TOC بجانب البئر فإنه يكتفى هنا بنتائج تحليل الكربون العضوي دون تحليله مخبرياً.

يبقى الجدل دائماً حول الحد الأدنى لنسب الكربون العضوي الذي يمكن عنده للصخور توليد وطرد النفط والغاز والذي يمكن من خلاله الفصل بين الصخور المولدة وغير المولدة، وهو بالطبع يختلف حسب نوع المادة العضوية، وهو يتراوح وفق تقديرات الباحثين بين 0.5 و 1.5% ، لكن الحد الأدنى لتوليد وطرد النفط والغاز الذي تعتمده معظم المخابر، والشركات النفطية يتراوح بين 0.5 و 1%. وتؤخذ النسبة 0.5% كحد أدنى في عتبار الصخور مولدة للغاز و1% لاعتبارها مولدة للنفط، لكن هذه النسب لا يجب أخذها على أنها مسلمات، وهناك معايير أخرى كالنسبة S1/TOC يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار.

10-6- 2- التكسير الحراري(في جهاز الروك إيفال):

يمكن أن تصادف في نتائج التكسير الحراري وتفسيرها بعض المشاكل، التي يمكن تلخيصها بما يلي:

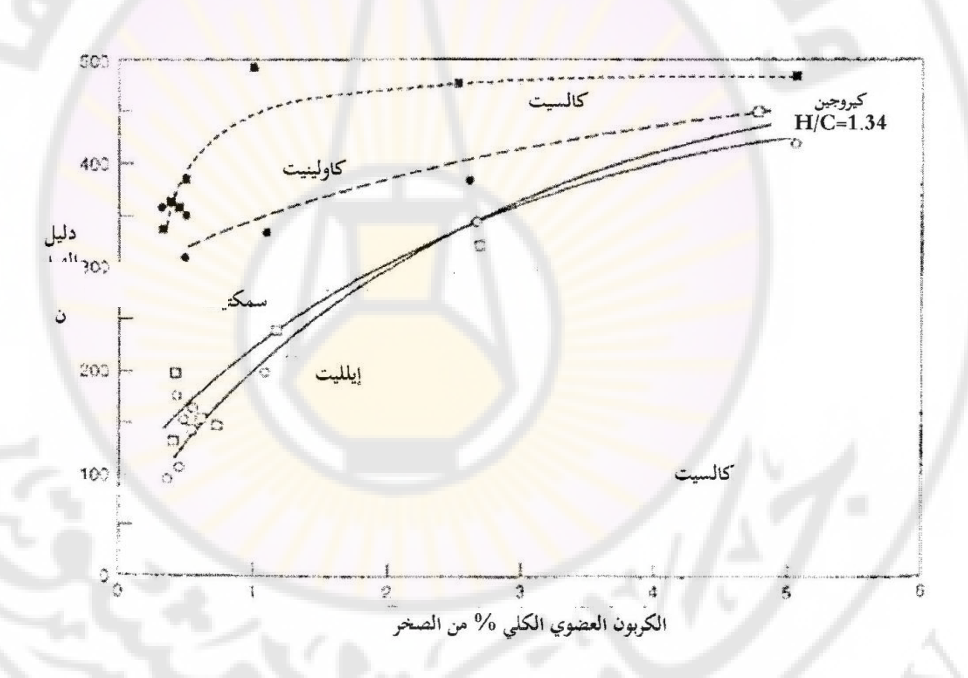
1-تأثير الأرضية الفلزية:

يمكن للأرضية الفلزية أن تؤدي إلى اختزال في القيم الحقيقية لمعامل الهيدروجين(HI)، وزيادة في قيم معامل الأكسيجين(OI) عن القيم الواقعية، وخاصة في الصخور التي تحتوي على قيم منخفضة إلى معتدلة من الكربون العضوي.

2-شواذ في قيم معامل الهيدروجين:

تعطي الصخور التي تحتوي على نسب منخفضة إلى معتدلة من الكربون العضوي عند التكسير الحراري قيم HI منخفضة بشكل شاذ بالمقارنة مع تلك التي يمكن الحصول عليها تكسير الكيروجين المستخلص من نفس الصخور، ويعود السبب في ذلك إلى بقاء

المواد الهيدروكربونية ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة حتى المرحلة الثانية من التكسير مما يؤدي إلى الاحتفاظ ببقايا كربونية في الصخر، مع العلم بأن الفلزات الغضارية(وخاصة الإيليت والسمكتيت) تؤدي إلى أعظم الانخفاضات في قيم HI، بينما أقل الانخفاضات تكون في حالة الجص والكالسيت(انظر الشكل10-8)،لكن الفلزات الغضارية تكون في الشيل مع خليط من الفلزات الأخرى مما يخفف من تأثيرها في خفض قيم دليل الهيدروجين.

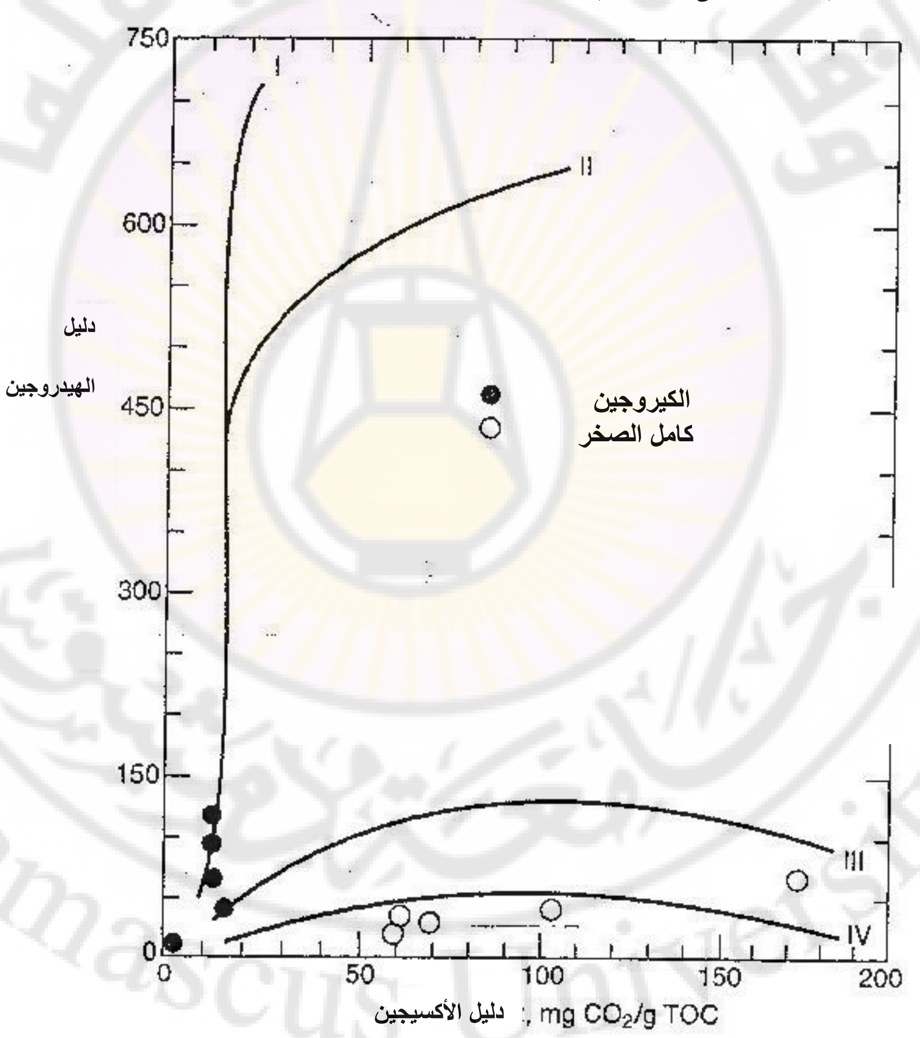


الشكل(10-8). مقارنة بين تأثير بعض الفلزات الغضارية والكالسيت على قيم دليل الهيدروجين وفق نتائج التكسير الحراري

3-الحصول على قيم معامل الأكسيجين مرتفعة بشكل شاذ:

من المشاكل التي يمكن أن تصادف أيضاً في التكسير الحراري عندما تكون الصخور كربوناتية هي اعطاء قيم OI أعلى بشكل شاذ من القيم الواقعية وذلك عندما تكون

نسب TOC< 1%، لكن هذه المشكلة لا تعد ذات أهمية بالنسبة لاستكشاف النفط، وذلك لأنه عندما تكون قيم TOC<1% فإنه غالباً لا جدوى من متابعة البحث، لكنها تصبح ذات أهمية عندما يكون المطلوب تمييز الكيروجينIII المولد للغاز عن الكيروجين IV غير المولد؛ في هذه الحالة يجب إجراء التكسير على الكيروجين المستخلص من الصخر(انظر الشكل10-9).



الشكل(10-9). مخطط HI/OI للمقارنة بين تكسير الصخر بكامله وتكسير الكيروجين(من النوع II) المستخلص من مقطع الثلاثي في بئر شرق كاميرون/ لوزيانا.

4-وجود تذبذبات هامة في قيم معامل الإنتاجية:

تظهر كثير من المخططات الثنائية بين قيم معامل الإنتاجية والعمق تذبذبات هامة في قيم PIالمتوقع بين بداية ونهاية النافذة النفطية(0.1- 0.4). يمكن أن يعود السبب في تلك التذبذبات إلى ما يلي:

5-الأنواع المختلفة من الكيروجين.

6-تأثير النفط المهاجر.

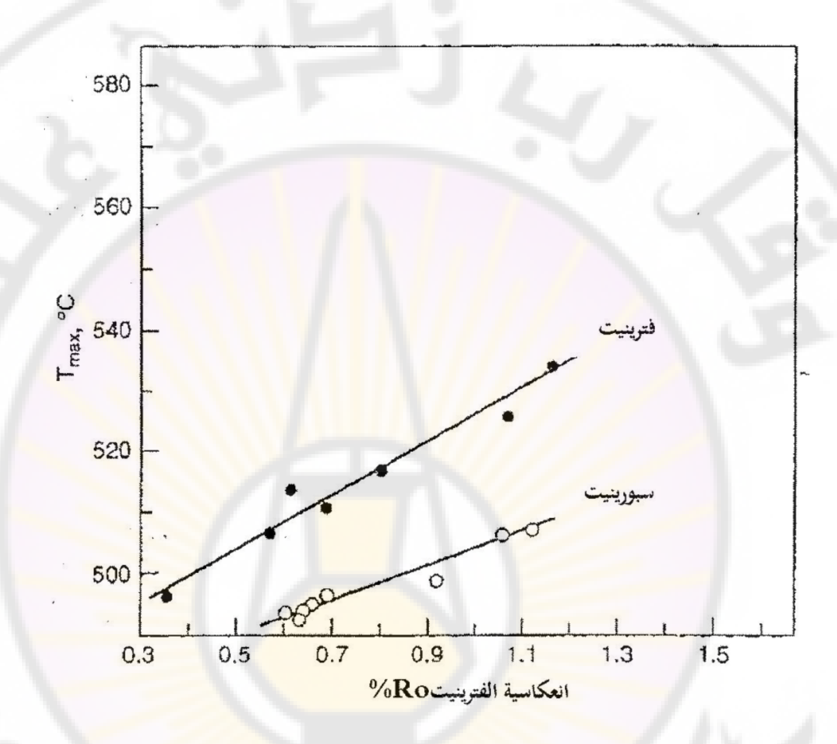
7-قيم S2 المنخفضة جداً

يمكن أن تؤدي أخطاء القياس إلى جعل دليل PI بلا معنى وخاصة عندما تكون قيم S2< 2، وتجدر الإشارة إلى قيم الأكبر من 1 ملغ HC\غ TOC تشير إلى نفط مهاجر، وخاصة إذا ترافقت مع انخفاض في قيم Tmax، وارتفاع في قيم TOC.

1-تذبذبات قيم Tmax:

تقع النافذة النفطية عادةً بين قيم Tmax 435 -470 مْ، لكن ازدياد أو نقصان الهيدروجين في المادة العضوية يمكن أن يؤدي إلى تغيرات في زيادة أو نقصان هذا المجال الحراري(حتى 20مْ)، حيث تؤدي زيادة نسب الهيدروجين في المادة العضوية إلى انخفاض قيم Tmax، والعكس صحيح، كما أن وجود كميات إضافية من المادة العضوية المعاد تشكلها، أو وجود النفط المهاجر سيؤدي إلى ازدياد أو تناقص مفاجئ في قيم Tmax في الكيروجين مع العمق. يمكننا على سبيل المثال أن نلاحظ من خلال الشكل(10-10) الاختلاف في قيم Tmax يصل إلى حوالي 20مْ بين مادة عضوية غنية بالفترينيت، وأخرى بالسبورينيت، مع العلم بأنهما يقعان في نفس مستوى النضج الحراري اعتماداً على قيم Ro%. يجب عند الحصول على قيم شاذة ل Tmax التأكد من خلال الدراسة المجهرية للتعرف إذا كان هناك أية تغيرات في أنواع الكيروجين، حيث

أن وجود الانسجام في نوع المادة العضوية يظهر عادةً قيم Tmax المتوقعة مع ازدياد النضج، بينما يمكن أن يحدث العكس في حال حصول تغيرات هامة في نوع الكيروجين.



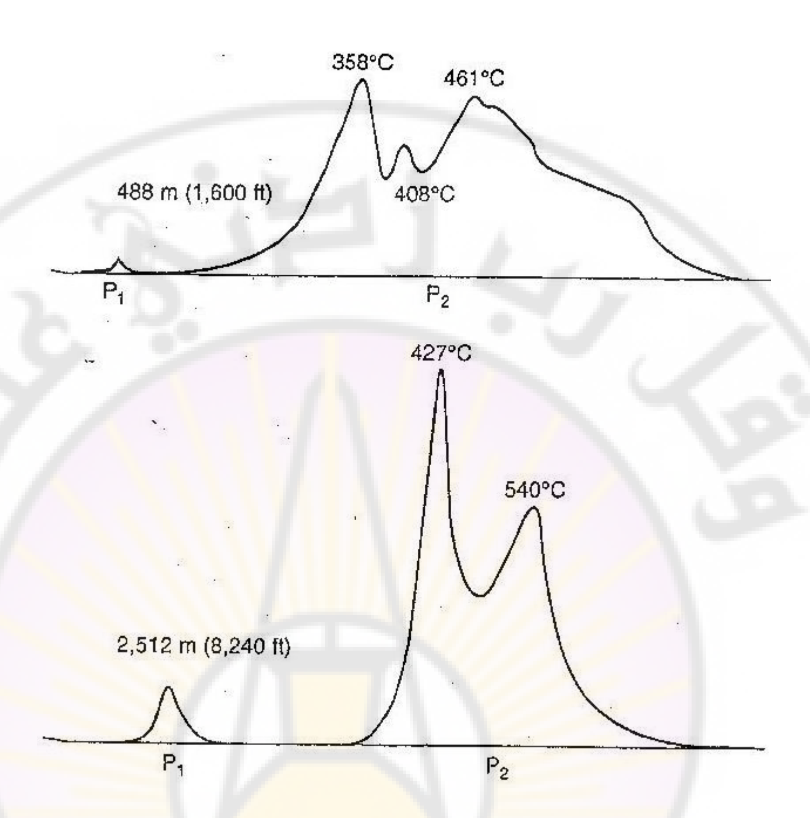
الشكل(10–10). التغيرات في قيم Tmax مع ازدياد النضج كتابع لنوع المستخلص(Dembicki et al. 1983)

2–تعدد بيكات S2:

يتميز مركب الهيدروكربون الحر $C_{24}H_{50}$ في الضغط الجوي العادي بدرجة غليان 390مْ، وبالتالي فإنه سيخرج عند وجوده في الصخر الخاضع للتكسير الحراري مع البيك S2، بدلاً من خروجه مع البيك S1، أي أنه سيمثل جزءاً من الكيروجين المكسر حرارياً بدلاً من أن يمثل جزءاً من المركبات الهيدروكربونية الحرة في الصخر، وقد بينت التجارب أن المركبات الهيدروكربونية الحرة ذات العدد الكربوني الأكبر من 24 تخرج مع البيك S2

بدلاً من البيك S1، وهو ما يؤدي إلى رفع قيم HI بالمقارنة فيما لو كانت تلك المركبات غير موجودة، وكذلك بما أن تلك المركبات تحتوي على هيدروجين أكثر مما يحتويه الكيروجين، فإن قيم Tmax ستكون مختلفة عن الكيروجين الذي لا يحتوي على المركبات الهيدروكربونية ذات العدد الكربوني الذري الأكبر من 24. وعندما تكون تلك المركبات موجودة في الفتات الصخري البئري فإنها ستؤدي إلى تسجيل S2 متعدد القمم، وذلك كما هو واضح في الشكل(10-11)، الذي يبين تعدد قمم S2 في عمقين في بئر كوغروا(Kugrua) في الاسكا.

لا يمكن استخدام قيم Tmax في مثل تلك الحالات، وذلك لأنها لا تعبر بشكل دقيق عن منتجات تكسير الكيروجين، ولا يمكن كذلك الوثوق بقيم S2 بدون فصل الجزء العائد للكيروجين عن ذلك الناتج عن المركبات الهيدروكربونية الحرة ذات العدد الذري الأكبر من 23^{+}. يمكن في مثل تلك الحالات الحصول على S2 موثوقة وذلك بعد استخلاص المواد الهيدروكربونية الحرة بمذيبات عضوية، والتأكد من وجود أو عدم وجود المركبات الهيدروكربونية الحرة غير القابلة للإذابة بالمذيبات العضوية العادية(كالأسفلتيت والبيروبيتومين عن طريق الدراسة المجهرية.

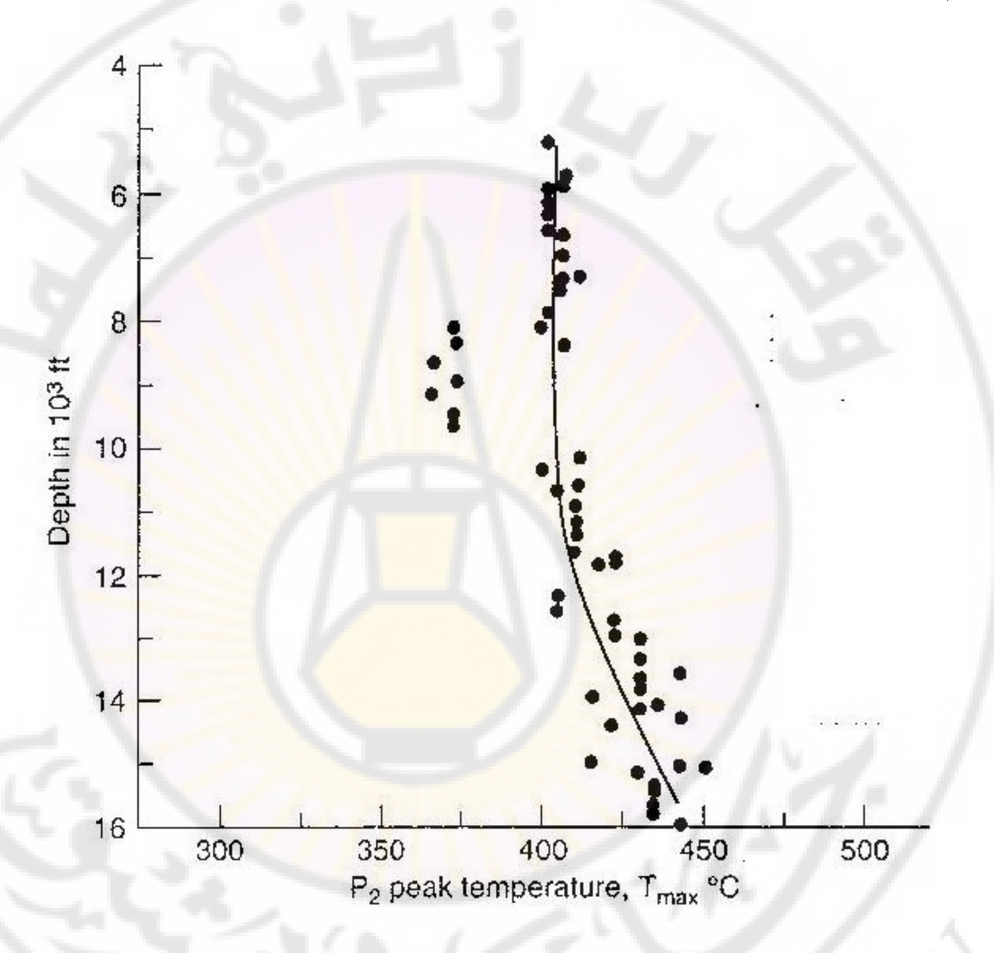


الشكل(10– 11). تسجيلات التكسير الحراري للفتات الصخري في بئر كوغروا، المنحدر الشمالي في الاسكا.

10–6– 3– التلوث(Contamination):

يمكن لبعض الملوثات كتلك المواد التي تضاف إلى طين الحفر أن تتسبب في تفسيرات خاطئة لنتائج التكسير الحراري، فزيوت الديزل التي يمكن أن تضاف إلى طين الحفر، والتي يعد السيتان($C_{16}H_{34}$) الهيدروكربون الرئيس في هذه الزيوت المضافة، يمكن أن تؤدي في حال تلوث الفتات الصخري بها إلى انقاص في قيم Tmax، فنجد في الشكل(10–12) على سبيل المثال أن التلوث بزيوت الديزل المضافة إلى طين الحفر في المجال 2440– 3050م قد أدى إلى انقاص مفاجئ لقيم Tmax في هذا المجال، وذلك

قبل أن تعود قيم Tmax إلى قيمها وتزايدها الطبيعي اعتباراً من العمق 3050م حيث لم يحصل تلوث بالزيوت المضافة إلى طين الحفر.



الشكل(10–12). انقاص قيم Tmax في الفتات الصخري المعرض للتكسير الحراري في المجال الملوث بالزيوت المضافة لطين الحفر في بئر شرق كاميرون– لوزيانا.

يمكن للزيوت المضافة إلى طين الحفر أن تؤدي إلى انقاص أو زيادة قيم Tmax، ولكن كل الملوثات العضوية تؤدي إلى رفع قيم كل من TOC, S2, HI. يمكن للتلوث أن يحصل أيضاً عن طريق النفط المهاجر. تظهر العينات الصخرية الملوثة بالنفط المهاجر

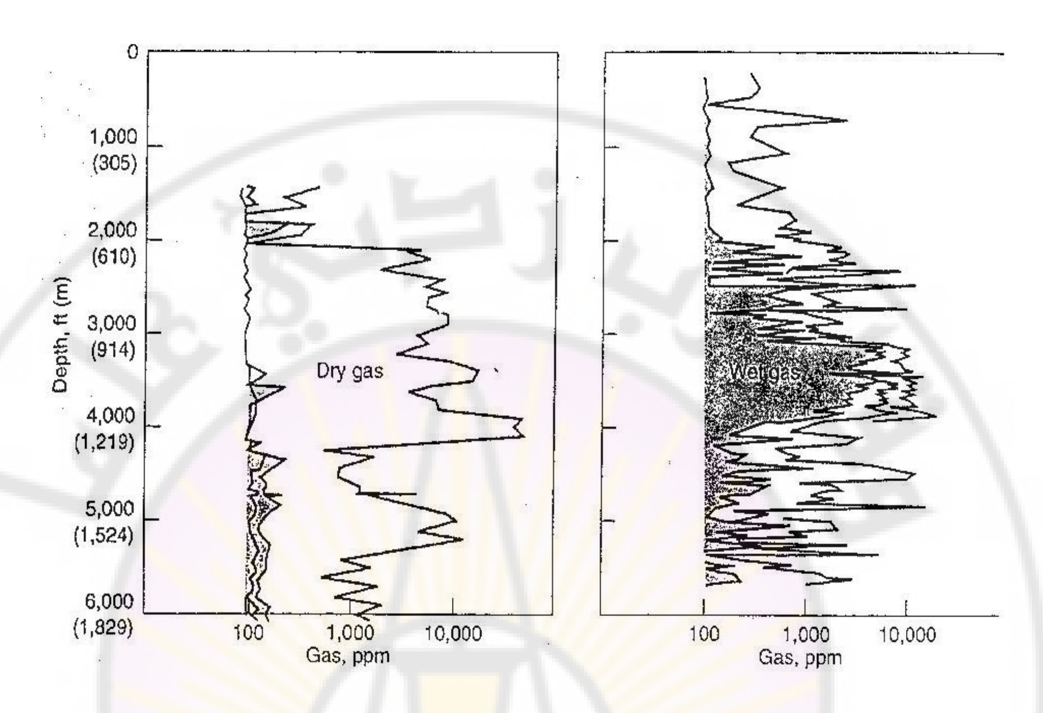
قيماً مرتفعة للبيك S1(غالباً أكثر من 2 ملغ هيدروكربون\غ من الصخر) وقيم Tmax أقل من الواقع، وقيم PI مرتفعة بشكلٍ شاذ، و S2 ثنائي القمم.

من المفيد ذكره أنه ينصح بفحص الكيروجين مجهرياً عند ملاحظة أي تغير مفاجئ في المواصفات الصخرية.

10-6- 4- تحليل الفتات المعلب(Canned cuttings analysis):

يمكن من خلال تحاليل الفتات الصخري المعلب الحصول على معلومات قيمة حول تولد وهجرة المواد الهيدرو كربونية الخفيفة والغازات على كامل المقطع الصخري للبئر، وهذه المعلومات أكثر تفصيلاً من تلك التي يمكن الحصول عليها من مجسات طين الحفر العادية في الكشف عن الغاز وعن شواهد الغاز والجازولين.

كثيراً ما تدعى تقنية تحليل الغاز من الفتات الصخري المعلب غاز الفتات. يمكن من خلال دراسة نتائج تحاليل غاز الفتات هذا التنبؤ بالمجالات المولدة للغاز أو تلك المولدة للنفط. يبين الشكل(10-13) على سبيل المثال أن الفتات الصخري المأخوذ من البئر اليساري يحتوي فقط على غاز جاف، لذلك يمكن القول عن المنطقة التي يمثلها البئر بأنها يمكن اعتبارها مولدة أو منتجة للغاز، بينما تظهر التسجيلات في البئر اليميني وجود شواهد على الغاز الرطب، وخاصة في المجال العمقي 914- 1219م، لذلك فإن المصائد في منطقة هذا البئر على الأغلب يمكن أن تحتوي على النفط إضافة إلى الغاز.

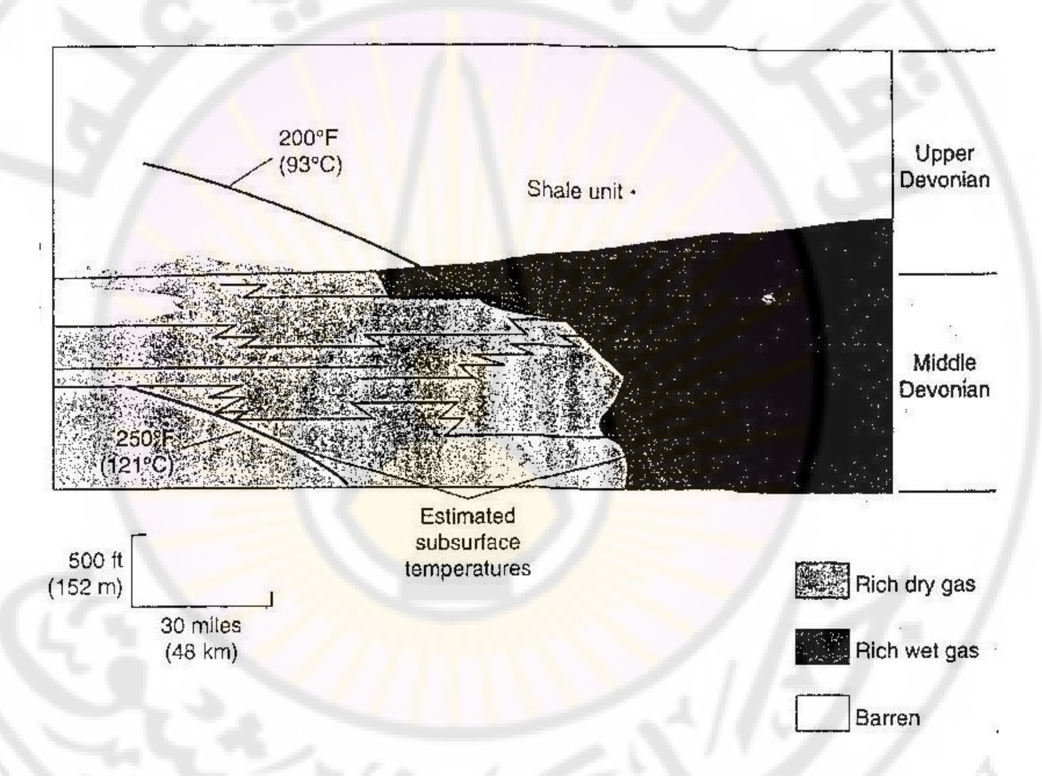


الشكل(10– 13). قياسات الغاز في الفتات المعلب في بئرين في منطقة وحشية(Wildcat) في حوض غرب كندا.

يمكن أن يستفاد أيضاً من معطيات غاز الفتات في رسم مخططات تفيد في معرفة التغيرات الجانبية في التشكيلات في الأحواض الرسوبية، وذلك لتمييز المناطق التي يمكن أن تكون مولدة ومنتجة للغاز من تلك التي يمكن أن تكون مولدة ومنتجة للنفط. يبين الشكل(10–14) على سبيل المثال أن صخور الشيل والكربونات من عمر الديفوني الأوسط في ألبيرتا غنية بالغاز الرطب، وبالإنتقال نحو الغرب يتحول الغاز الرطب إلى غاز جاف، وذلك بسبب تعرض المقطع الصخري في الجهة الغربية إلى درجات حرارية أعلى، وقد بينت المعطيات الجيوكيميائية أن هذا التحول من الغاز الرطب إلى الغاز الجاف يحدث مباشرة إلى الغرب من مدينة رينبو في شمال ألبيرتا، وقد استنتج الجيوكيميائيون من خلال ذلك إلى أن هذه الصخور في الجهة الشرقية من رينبو مولدة ومنتجة للنفط، بينما

تتحول نحو الغرب في كولومبيا البريطانية إلى منتجة للغاز، وقد بينت الاكتشافات البترولية اللاحقة صحة ذلك الاستنتاج.

لا بد أخيراً من الإشارة إلى أنه عندما تكون الصخور غنية بالمواد الهيدروكربونية الخفيفة فإن ذلك يعد مؤشراً قوياً على وجود تراكمات بترولية.



الشكل(10–14). السحن الغازية في صخور الشيل والكربونات من عمر الديفوني الأوسط في شمال شرق كولومبيا البريطانية، وشمال غرب ألبيرتا في حوض كندا الغربي.

10–6– 5– الكيروجين:

يتم استخلاص الكيروجين من الصخر من أعماق محددة، وذلك عندما تشير المسوحات الجيوكيميائية السابقة إلى وجود صخور مولدة جيدة، أو عندما لا تدل نتائج

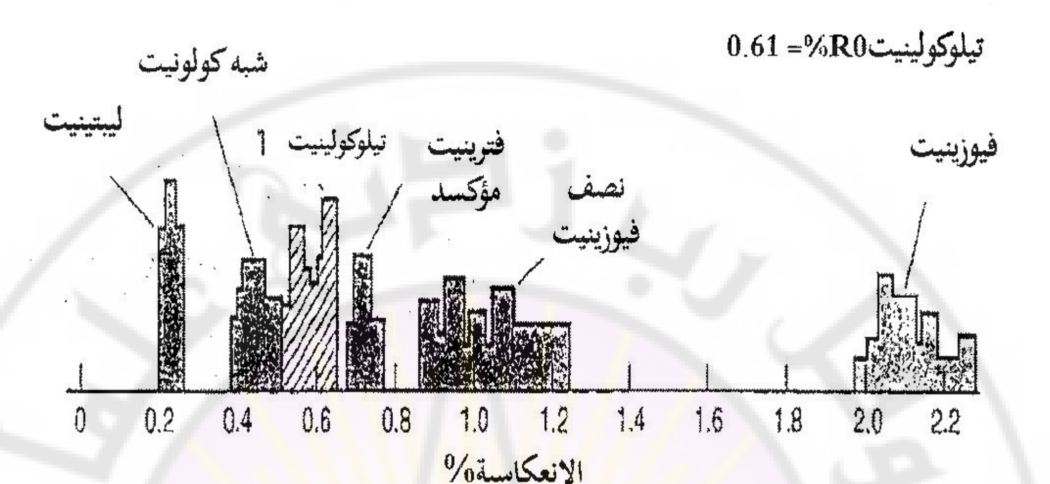
التحاليل الجيوكيميائية بوضوح على نوع الكيروجين المتوفر في الصخر. يتم بعد ذلك التحليل العنصري للكيروجين وتوقيع نتائج التحليل على مخططات فان كريفلن، التي ما زالت تعد أدق التقييمات لنوع الكيروجين ودرجة نضجه.

تدرس دلائل النضج اللونية في الكيروجين، وذلك كدليل لون الأبواغ(SCI)، ودليل التفكك الحراري(TAI)، لكن المشكلة الرئيسة في دراسة الكيروجين ودلائل النضج اللونية بأنها نوعية و تتعلق كثيراً بالعامل الشخصي، لذلك فهي دلائل نضج ليست عالية الدقة وتتطلب اختصاصياً ذا خبرة عالية ومعرفة جيدة بمنطقة الدراسة.

10-5- 6- انعكاسية الفترينيت:

على الرغم من أن الطاقة الانعكاسية للفترينيت تعد حتى الآن من أكثر مؤشرات النضج استخداماً، إلا أنها لا تخلو من بعض السلبيات. إن هذه السلبيات تتعلق بشكلٍ رئيس بمشكلتين رئيستين، أولهما هي محدودية قراءات الطاقة الانعكاسية على مستخلصات الفترينيت الفقيرة نسبياً بالهيدروجين، وهي التيلوكوللينيت، والتيلينيت(Telocollinite and telenite)، وتجاهل قراءات الفترينيت المكهّف والمعاد تشكله، والفترينيت ذو نسب الهيدروجين العالية نسبياً. أما المشكلة الثانية فتتمثل باقتصار القراءات على الفحوم وصخور الشيل الفحمية، والصخور السلتية، وذلك لتجنب الفترينيت ذي نسبة الهيدروجين المرتفعة نسبياً.

يمكن التخفيف من حدة المشكلة الأولى عن طريق استخدام مخططات هيستوغرامات الانعكاسية لجميع مستخلصات العينة الكيروجينية(كما في الشكل10-15)، وفي الحقيقة فإن التيلوكوللينيت(Telocollinite)هو الذي يستخدم في قياس درجات النضج.



الشكل(10–15). مخططات تظهر انعكاسية جميع المستخلصات من عينة كيروجين.

من مشاكل التكهفات في الفترينيت هو أنها تؤدي إلى قيم Ro أقل من الواقع، ومع هذا فإن قيمها يمكن أن تكون أعلى من الواقع إذا وقعت تحت الفوالق العكسية، أو بالقرب من الاندساسات النارية.

تتميز المادة العضوية المعاد تشكلها بقيم Ro أعلى من الواقع، وتتغير الزيادة في القيم ضمن مجال واسع يتعلق بالصخور الرسوبية المصدر.

نعلم أن المفهوم الأساسي في التفسيرات المعتمدة على انعكاسية الفترينيت هو أن التزايد الخطي لدرجات الحرارة مع العمق يؤدي إلى تزايد أسي في قيم هذه الانعكاسية، وهو ما يمكن رسمه على شكل خط مستقيم في مخطط ثنائي نصف لوغاريثمي، وهو ما يمكن المختصين من استنباط مخطط الإنعكاسية مع العمق لبعض المجالات الستراتيغرافية الخالية من الفترينيت. لكن بعض التعقيدات الجيولوجية يمكن أن تخرب هذا الخط، وذلك كوجود الاندساسات النارية، أو القبب الملحية، أو التصدعات، أو تغير التدرج الحراري،

وبالتالي فإن التفسير الدقيق لمخطط تغير قيم انعكاسية الفترينيت مع العمق تتطلب من المختص فهم التاريخ الجيولوجي لمنطقة أخذ العينات المحللة.

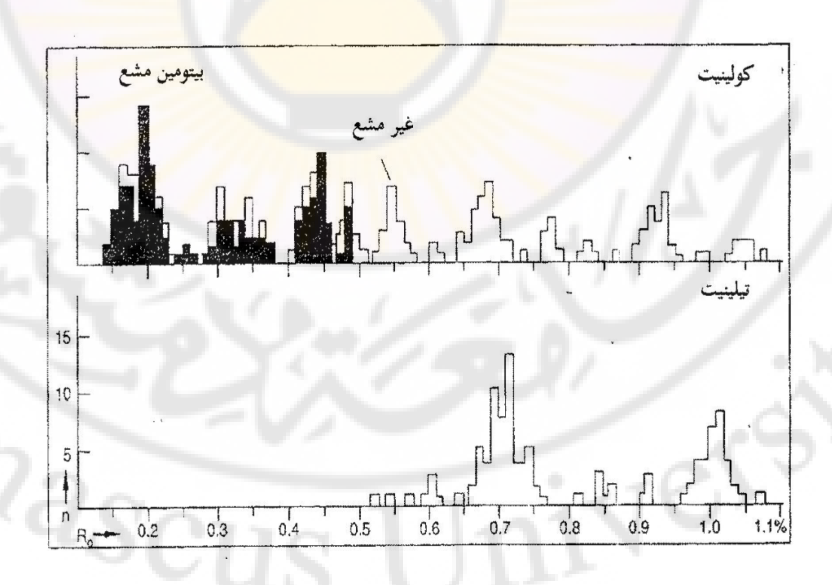
من المشاكل التي تواجه المختصين أيضاً في تفسير تغيرات الطاقة الانعكاسية للفترينيت مع العمق وجود الهيستوغرامات(Histograms) متعددة القمم، وذلك كما هو واضح في الشكل(10-16)، فالعينة المحللة هنا تحتوي على خلايا خشبية متحجرة(تيلينيت)، لا يظهر لها الهيستوغرام قراءات عند قيم Ro< 0.5%. إن هذا يشير إلى أن التخفيض في قيم Ro ليس سببه الفترينيت الحقيقي، وإنما وجود أنواع أخرى من المواد العضوية ذات طاقة انعكاسية أقل من الفترينيت، لذلك فإن البلوكات العاتمة في الهيستوغرام تمثل وجود بيتومين. نلاحظ من الشكل أيضاً أن قيم Ro الأكبر من 0.5% في الكوللينيت عديم البنية(Amorphous) في الجزء العلوي من الشكل المذكور تتغير بشكلٍ أوسع منها في التيللينيت المهيكل(Structured) في الجزء السفلي من الشكل. نلاحظ من الشكل أيضاً وجود قمتين في قيم انعكاسية التيللينيت هما 0.7%، و 1%. إن قيم الانعكاسية في تحت المستخلصات من مستخلص التيللينيت تكون عادة أقل من 1%، لذلك فإن قيم الانعكاسية المرتفعة تمثل خلايا خشبية معاد تشكلها، وبناءً عليه يمكن اعتبار القيمة 0.7%، هي التي تمثل القيمة الحقيقية لانعكاسية التيللينيت هنا.

من الأمور التي يجب الانتباه إليها عند الاعتماد على قياسات الطاقة الانعكاسية للفترينيت من أجل تقدير النضج هي أنه من الأدق إجراء القياسات على الفترينيت الموجود في الصخور الطينية والغرينية المجاورة لصخور الشيل المولدة، وليس الموجود في الصخور المولدة نفسها، حيث اتضح أن الفترينيت الموجود في صخور الشيل المولدة يتميز بطاقة انعكاسية أقل بكثير منه في الصخور الطينية والسلتية المجاورة والمكافئة لها في الحقيقة من حيث درجة النضج، وتعزى تلك الفروقات إلى الاختلافات في المادة المصدرية،

والتغيرات أثناء الدياجينيز المبكر، كما يعزي البعض سبب هذه الفروقات إلى تأثيرالوسط الذي تشكل فيه الفترينيت، ككيميائية الوسط المائي المسامي، والحرارة، حيث بينت بعض الدراسات(كتلك التي أجراها SeewaldوEglintin ، 1994) أنه في نفس درجة النضج تعطي قياسات الطاقة الانعكاسية للفترينيت عندما تكون الموائع المسامية ذات قيم pH مرتفعة(كالوسط الذي يتشكل فيه الشيل البحري) قيماً أعلى من تلك التي تعطيها عندما تكون قيم pH في السوائل المسامية منخفضة.

تؤكد المشاكل التي تم عرضها أعلاه، والتي يمكن أن تواجه الدارس أن قراءات الطاقة الانعكاسية للفترينيت تحتاج إلى مؤشرات نضج أخرى ليتم تأكيدها، وخاصة عندما تقتصر المعطيات على الشيل البحري الغني بالمادة العضوية.

أخيراً يمثل الجدول(10-1) ملخصاً لأنواع المشاكل التي يمكن أن تواجه الدارس في قياسات الطاقة الإنعكاسية للفترينيت.



الشكل(10– 16). قياسات الطاقة الانعكاسية للكولينيت والتللينيت من عينة بئرية تظهر هيستوغرامات متعددة القمم. البلوكات السوداء هي بيتوميت أو كولينيت بيتوميني لا تستخدم في تقدير النضج.

الجدول(**10–1**). أهم المشاكل التي يمكن أن تصادف في استخدام قياسات الطاقة الانعكاسية للفترينيت في تقدير درجة النضج

المشكلة	ما ينتج عن المشكلة	ملاحظات
فترينيت منقول ومعاد ترسبه من صخور أكثر نضجاً	قراءات أعلى من الواقع	تتم المعالجة من خلال اختيار الكيروجين الأولي وغير المعرض للتجوية أو التكهف
فترينيت مكهف	قيم طاقة انعكاسية أقل بكثير من الواقع	
اضافات الزيوت إلى طين الحفر	قيم طاقة انعكاسية أقل بكثير من الواقع	تتم المعالجة من خلال القياس على عينة من كامل الصخر المصقول يخفف من المشكلة أو يلغيها. حيث يمكن تمييز التلوث عن الفترينيت الأولي.
البنية النسيجية الخشنة للفترينيت/ يمكن أن يعود سببها إلى التجوية أو الانحلال الجزئي أو التشقق.	قراءات غير واقعية بسبب بعثرة الضوء	يمكن أن تحل هذه المشكلة أيضاً في العينات الصخرية المصقولة.
فترينيت مؤكسد	تتراوح قيم **Ro** في غالبية عينات الفترينيت المؤكسد بين **1** و **1.4**%. لذلك فإن هذه المشكلة تؤدي إلى تخفيض القيم الحقيقية للعينات ذات درجات النضج العالية، لتقع ضمن هذا المجال، بينما تؤدي إلى رفع	يشير الفترينيت المؤكسد إلى أن الرسوبيات قد تعرضت للتعرية والتجوية، أو للمياه الجوية خلال بعض الأزمنة من تاريخها الجيولوجي. من جهة أخرى يمكن تمييز الفترينيت المؤكسد، حيث أن حواف حبات الفترينيت

	هذه القيم في العينات ذات درجات النضج المنخفضة لتقع ضمن المجال نفسه.	المؤكسد تكون أكثر انعكاسية من مركزها مما يسبب ظهور حلقة بيضاء حولها.
وجود المحتبسات، والتبلل بالنفط	قراءات غير دقيقة	



المصطلحات العلمية

Abyssal zone	منطقة أعماق سحيقة
Aerobic organisms	كائنات هوائية
Allchthonousorganic mater	مادة عضوية منقولة
Amorphous	عديم البنية
Anoxic	غير مؤكسج
Amorphogen organic matter	مادة عضوية عديمة البنية
Aromats	أرومات/ أو عطريات
Aromatic tannis	حموض العفص أروماتية
Asphaltenes	أسفلتينات
Associated Gas	غاز مرافق
Auto-oxidation	أكسدة آلية
Biological Markers	مؤشرات عضوية/ أو حيوية
Biopolymers	بولميرات عضوية
Biosynthetic	تركيب حيوي
Bitumen	بيتومين
Bituminous coal	فحم بيتوميني
Blue-Green Algae(Syanobacteria)	الإشنيات/ أو الطحالب الخضراء، والزرقاء
Bog head coal	فحم المستنقعات الرئيس
Brine water	مياه شديدة الملوحة
Bubble point	نقطة الفقاعة

Bulk parameters	معايير كلية
Cannel coal	الفحم الوقاد
Carbohydrates	كربوهيدرات
Carbonate carbon	كربون كربوناتي
Carbon preference index	دليل الأفضلية الكربونية
Carotanoids	كارتينويدات
Catagenesis	كاتاجينيز
Chlorophyll-likeReactionCenter	مركز تفاعل شبه الكلوروفيل
Cloud point	نقطة الغيمة
coal tar	قار الفحم
Coalification	تفحّم
Coal series	سلسلة التفحم
Condensate	متكثفات
Connate water	مياه متبقة/ أو مياه مرافقة
Canned cuttings	الفتات المعلب
Contamination	تلوث
Continental shelf	رف قاري
Continental slope	منحدر قاري
Crude Oil	النفط الخام
Diagenesis	دياجينيز/ عمليات تحويرية
Diesel fuel	وقود الديزل

Dilution	تخفيف
Disulfide	ثنائيالسولفيد
Dry gas	غاز جاف
Eukaryote organisms	الكائنات جيدة النواة
Euphotic zone	المنطقة الضوئية
exinite	إكسينيت
Fatty acids	حموض دسمة
Fecal pellet	بيليت الغائط
Flocculation	تلبد
Fluorecsence	فلورة
Formation Volume Factor	عامل حجم الطبقة
Gasoline	جازولين
Gas oil	نفط الغاز
Geochemical fossils	مستحاثاةجيوكيميائية
Geopolmyres	جيوبوليميرات
Heat flow	جريان حراري
Heavy gas oil	نفط الغاز الثقيل
Hetro-compounds	مركبات مغايرة
Humic coal	فحم هيومي
Humic organic matter	مادة عضوية هيومية
Humificat	عملية تشكل الهيوم
Hydrocarbon mud logging	قياسات هيدروكربونية في طين الحفر

Hylogen organic matter	مادة عضوية خشبية
Immature	غير ناضج
Inertinite	انرتينيت
Interstitial water	مياه خلالية/ أو مياه بينية
invertebrates	لافقاريات
Iso-paraffins	بارافينات متفر عة/ أو متشعبة
Isoprenoids	إيزوبرينويدات
Isotope-ratio-mass spectrometer	مقياس طيف معدل الكتل النظائرية
Juvenile water	مياه عذرية
Kerosine	كيروسين
Lignin	لغنين
Lipids	ليبيدات
Liptinite	لبتينيت
Lubricating oil	زيت التشحيم
Maceral	مستخلص
Maturation	نضج حراري
Mature	ناضج
Melanogen organic matter	مادة عضوية سوداء
Mercaptans	مركبتانات
Metagenesis	ميتاجينيز
Metalloporphyrin	بورفيرين معدني

Meteoric water	مياه جوية
Naphthenes	نفتينات
Neo-genesis	منتجات التولد الجديد
Nitrogen-Bearing Groups	مجموعات حاوية على النيتروجين
Oceanic trench	خندق محيطي
Oil shale	سجيل زيتي
Oil window	النافذة النفطية
Olefin Hydrocarbons	أوليفينات
Organic carbon	كربون عضوي
Over-pressured compartment	حجرة شاذ ضغط مرتفع
Oxic	مؤكسج
Oxygen-Bearing Groups	مجموعات حاوية على الأكسيجين
Oxygen minimum layer	طبقة ذات محتوى أكسيجيني أصغري
Paraffins	بارافينات
Peat stage	مرحلة الخث
Petroporphyrin	بتروبورفيرين(بورفيرين صخري)
Photic zone	منطقة مضاءة
plankton	بلانكتون
Porphyrin	بورفيرين
Post-mature	متجاوز مرحلة النضج
Prokaryotes	تحت نووي

Proto-hydrocarbon	هيدروكربون أولي
Pyrobitumen	بيتومين حراري
Refinery	تقطير
Reforming	إعادة التشكيل
Regressive	تراجع/ انسحاب
Resins	راتنجات/ أو صموغ
Sapropilic Organic matter	مادة عضوية سابروبيلية
Seal	إغلاق
Sealed compartment	حجرة مغلقة
Seep	تسرب
Specific parameters	معايير خاصة
Sterane	ستيرانات
Steroids	ستيروئيدات
Sterol	ستيرول
Stromatolite	ستروماتوليت
Structured	مهيكل
Suboxic	تحت مؤكسج
Sulfur-Bearing Groups	مجموعات حاوية على الكبيريت
Tar Mats	حصر قطرانية
Thiols	ثيولات
Thrust belts	أحزمة الدفع
Transgressive	تجاوز

Triterpanes	تريتربانات
Vitrinite	فترينيت
Under-pressured compatrment	حجرة شاذ ضغط منخفض
Watery ooze	أوحال مائية
Waxes	شموع
Wet gas	غاز رطب
Wild cat areas/Wild catters	أماكن وحشية(غير معروفة من الناحية البترولية)
Zooplankton	بلانكتونات حيوانية



الاختصارات العلمية

ACI	دليل لون الأكريتارتش
API	الوزن النوعي وفق معهد النفط الأمريكي
BPF	البليمينيت في تشكيلة بيدي
CCI	دليل لون الكونودونت
CPI	دليل الأفضلية الكربونية
EOM	مادة عضوية قابلة للاستخلاص
FVF	عامل حجم الطبقة
GOR	معدل الغاز إلى النفط
HC	هيدروكربون
HCs	مواد هيدروكربونية
HI	معامل الهيدروجين
LOM	مستوى التحول العضوي
NSO	المركبات المغايرة
OI	معامل الأكسيجين
OM	مادة عضوية
OML	محتوى أكسيجيني أصغري
Phy	فيتان
PI	دليل الإنتاجية
Pr	بريستان
Ro	الطاقة الانعكاسيةللفترينيت في العدسة

الغاطسة في الزيت	
دليل لون الأبواغ	SCI
الشروط النظامية من الحرارة والضغط	STP
دليل التفكك الحراري	TAI
المواد الصلبة المحلولة الكلية	TDS
درجة الحرارة العظمى في قمة البيك S2	Tmax
الكربون العضوي الكلي	TOC
دليل التفكك الحراري	TTI

المراجع

1-رسلان، نزار. 2000 . جيوكيمياء النفط. منشورات جامعة البعث، كلية الهندسة البترولية، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية.

2-عيسى، محمد؛ و عامر غبرة. 2006، جيوكيمياء(2). منشورات جامعة تشرين، كلية العلوم، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية.

3-غبرة، عامر؛ وحسن سعود عايد. 2004. استخدام معامل الزمن والحرارة أرينوس في تقدير نضج المادة العضوية في صخور السيلوري و الباليوزويك العلوي في الجزء المركزي والأطراف الشرقية لهضبة حلب. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية 20(1): 99-125.

4-القاضي، محمد. 1994. جيولوجية النفط. منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية.

3-كارتسوف أ. أ. 1978. أسس جيوكيمياء النفط والغاز. نيدرا، موسكو. (باللغة الروسية).

5-المالح، أحمد خالد . 1982. جيولوجية البترول. منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية.

6- Brain S.Cooper.1990 . Practical Petroleum Geochemistry. Robertson Scientific Publications,UK.

7-Colin Barker. 1982. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration.University of Tulsa.

8-Douglas W. Waples. 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration. Boston, USA.

9- Ghabra, A., D.Tatum, A. Gardiner, D.Stow. Carbonate Reservoir Characteristics and Porosity Distribution in Souedih Oilfield, Northeast Syria.

GeoArabia,2014, V. 19, no. 2, p. 177-192. Gulf Petrolink, Bahrain.
10- Giovanni Martinelli. Petroleum Geochemistry. Encyclopedia of life Support Systems(Eolss), www.eolss.net/sample-chapters/c08/e6-193-04

11- Ken E Peters, Martin G Fowler 2002. Applications of Petroleum Geochemistry to Exploration and reservoir mangment. Organic Geochemistry, Volume 33, Issue 1, P 5-36.

12- Kevin McCarthy, K. Rojas, M. Niemann, D. Palmowski, K. Peters, A. Stankiewicz. 2011. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. Oilfield Review Summer 2011:23, no.2.
13-John M. Hunt. 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. New York, USA.
14-North F.K. 1985. Petroleum Geology. UK.,the university Press, Cambridge.
15-Parke A. Dicky. 1986. Petroleum Development Geology. Tulsa, OklahomaUSA.
16-Philp R.P. 2007. Formation and Geochemistry of Oil and Gases. Treatise on Geochemistry. Vol.7. Elsevier, Oxford, 223-256.
17-Richard C. Selley.1988. AppliedSedimentology. AcademicPriss, London.
18-Tissot B. P, and D. H. Welte. 1978. Petroleum Formation and Occurrence. BerlinHeidlberg, New York, USA.

اللجنة العلمية:

أ.د. نزار رسلان

أ.م.د. سليم حميد

أ.م.د. بسام ماميتا

المدقق اللغوي:

أ.د. سمر سلامي